



19

336350

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

a favor de HOWE-BAKER ENGINEERS, INC., entidad norteamericana, domiciliada en Tyler (Tejas, E.U.A.), 3102 East Fifth, por "PROCEDIMIENTO DE DESULFURACION AROMÁTICA".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere en general al tratamiento de benceno, xileno y/o tolueno para eliminar de ellos los compuestos que contienen azufre. La invención es aplicable especialmente al tratamiento de benceno de horno de coque, para eliminar el tiofeno y el disulfuro de carbono, pero también es aplicable a al eliminación del tiofeno de los aromáticos originarios del petróleo, por ejemplo mezclas de benceno-tolueno-xileno.

El benceno de horno de coque es un subproducto de la industria de la fabricación del coque. El contenido



- en tiofeno y disulfuro de carbono del benceno de horno de coque es, usualmente, del orden de 100 a 450 partes por millón de azufre. El contenido usual en tiofeno es del orden de 100-350 partes por millón de azufre, y el contenido usual de disulfuro de carbono está comprendido entre 0 y 150 partes por millón de azufre. El benceno originario del petróleo es, usualmente, de bajo tenor en azufre, por ejemplo 1-50 partes por millón de azufre con tiofeno y homólogos del tiofeno.
- 5.
10. Hay casos en los que el benceno de horno de coque o los aromáticos de petróleo han de ser purificados de su contenido de azufre antes de que puedan ser comercializados para utilizarlos en ciertas aplicaciones. Por ejemplo, cuando el benceno es utilizado en la fabricación de intermediarios del nylon y otros productos químicos, es muy deseable el benceno con bajo contenido de azufre (no más de una parte por millón de azufre), ya que los contenidos elevados de azufre en el benceno reducen las producciones y afectan desfavorablemente la pureza del producto. El azufre tiene, asimismo, un efecto negativo sobre los catalizadores utilizados en la conversión del benceno en intermediarios de nylon u otros productos químicos.
- 15.
- 20.

25. Esta invención se refiere principalmente a la provisión de precedimientos económicos para eliminar impurezas de tiofeno y de disulfuro de carbono del benceno, tolueno, y/o xileno.

Es objetivo principal de la invención el proporcionar procedimientos para el tratamiento del benceno, en

336350, 19



los que el benceno tratado tiene un contenido de azufre residual muy bajo, por ejemplo de menos que una parte por millón.

5. Otro objeto de la invención es el proporcionar perfeccionamientos en el tratamiento del benceno, así como de hidrocarburos aromáticos afines tales como tolueno, xileno o mezclas de ellos, para la eficaz eliminación del tiofeno y de sus homólogos de dichos hidrocarburos aromáticos o mezclas de ellos.

10. Un objeto ulterior de la invención es el proporcionar perfeccionamientos en la eliminación de tiofeno y disulfuro de carbono del benceno de horno de coque.

Benceno de horno de coque.

15. La eliminación del tiofeno es llevada a cabo, de acuerdo con la invención por el tratamiento de un benceno de horno de coque que contiene tiofeno, con ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  de 98-100%) o bien óleum con concentración de hasta aproximadamente 30%. Las condiciones del tratamiento han de ser controladas cuidadosamente a fin de obtener una eficaz eliminación del tiofeno, con una baja pérdida total de producto resultante del tratamiento.

20. El ácido sulfúrico concentrado o el óleum es mezclado completamente con el benceno de horno de coque que contiene tiofeno. El tiempo total de contacto entre el ácido u óleum y el benceno es mantenido a un período de aproximadamente 12 a 30 minutos, de preferencia aproximadamente 12 a 20 minutos. En el caso del ácido sulfúri-

25.

336350



5. co de 98-100%, la cantidad de ácido mezclada con el benceno es del orden de laproximadamente 3-6 volúmenes por ciento de ácido, basado sobre el volumen del benceno que se está tratando. En el caso del óleum, el volumen por 9
10. ciento disminuye al aumentar la concentración del reactivo. En general, con concentraciones de óleum comprendidas entre 5 y 30%, el volumen por ciento de este producto basado sobre el volumen del benceno que se está tratando, será del orden de 1 a 5 volúmenes por ciento. Con óleum de 20-30%, el volumen porcentual no excede, preferible - mente, de aproximadamente 2,5 volúmenes por ciento, por encima de cuya cifra se presentan pérdidas de producto relativamente elevadas. El óleum de 20 a 30% es el más eficaz de los agentes de tratamiento ácido, ya que se pueden obtener buenos resultados con cantidades tan pequeñas como de 1 volumen por ciento de óleum.

15. La temperatura del tratamiento ácido del benceno que contiene tiofeno también es crítica para obtener una buena eliminación de tiofeno y pérdidas de producto bajas. Es esencial una temperatura de tratamiento comprendida entre aproximadamente 10 y 38°C a fin de obtener una óptima eliminación de tiofeno con un mínimo de pérdidas totales de producto. El disulfuro de carbono permanece esencialmente inafectado por el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado u óleum, del benceno de horno de coque y similares.

20. El mezclado del ácido sulfúrico concentrado o

25.



336350

19

del óleum con el benceno que contiene tiofeno puede ser llevado a cabo en una primera fase, y la separación del ácido sulfúrico u óleum del benceno puede ser realizada en una segunda fase que incluye el tratamiento electrostático en una recipiente que contiene electrodos. La agitación de la mezcla de dos fases ha de ser suficiente para dispersar el ácido sulfúrico u óleum en pequeñas gotitas en toda la masa del benceno. El tiempo total de contacto entre el ácido u óleum y el benceno ha de ser mantenido entre 1 y 30 minutos, preferiblemente 12 a 20 minutos.

El mezclado del ácido sulfúrico concentrado u óleum con el benceno que contiene tiofeno es realizado preferiblemente en forma de mezcla de etapas múltiples. La agitación es suficiente para asegurar la dispersión completa del ácido sulfúrico u óleum en benceno. El tiempo de permanencia del benceno que contiene tiofeno y el ácido sulfúrico concentrado u óleum en las etapas de mezclado es importante en la práctica de la invención. Tal como se ha dicho anteriormente, el tiempo total de contacto entre el ácido u óleum y el benceno ha de ser mantenido entre 12 y 30 minutos, de preferencia 12 a 20 minutos.

En la práctica preferida de la invención se emplea el proceso continuo de etapas múltiples. En la última etapa la mezcla es sometida a un tratamiento electrostático con distancias entre electrodos de aproximadamente 25 a 305 mm. La separación de electrodos más eficaz es del orden de 25 a 76 mm.

336350



- La finalidad del tratamiento eléctrico de la mezcla de ácido u óleum y benceno es la de asegurar la terminación de la reacción entre el tiofeno y el ácido sulfúrico u óleum, y, al mismo tiempo, mejorar el proceso de separación de las gotitas dispersadas de ácido u óleum y de los productos de la reacción y promover la separación de los mismos del benceno, lo cual tiene por resultado un menor arrastre de ácido en la fase de benceno. Las dos fases se separan en un tanque de decantación, dentro del
5. cual son alimentadas las corrientes continuas y mezcladas de ácido sulfúrico u óleum y benceno u otros aromáticos. Los electrodos se hallan colocados, de preferencia, dentro del tanque de decantación, pero también pueden ser dispues
10. tos en un recipiente que le preceda.
15. El campo eléctrico de corriente continua creado por los electrodos es del orden de 79-236 Volt por milímetro de separación entre electrodos. Un potencial de campo de aproximadamente 4000 Volt ha resultado ser excelente para una separación de electrodos de 25 milímetros.
20. Es conveniente un tiempo de permanencia de la dispersión de ácido u óleum y benceno en la fase de trata
- miento eléctrico y decantación del procedimiento, de 5 a 60 minutos. El tiempo total de mezclado y decantación se encuentra dentro de la gama de 10-90 minutos.
25. Las ventajas de la invención serán apreciadas ulteriormente de los siguientes ejemplos de la misma, los cuales son proporcionados para los fines de ilustración de la aplicación de los principios genéricos de la invención

336350

19



a realizaciones específicas de la misma.

E J E M P L O I.

Se lleva a cabo un tratamiento de etapa única de benceno que contiene tiofeno, en un pequeño recipiente equipado con un agitador y electrodos que tienen una separación de 25 mm. El potencial de campo es mantenido a 4 KV. Los resultados de los experimentos conducidos con benceno que contiene varias concentraciones de tiofeno, con varias concentraciones de ácido y óleum, y con variaciones en el volumen porcentual de ácido y óleum añadido, tiempo de mezclado y temperatura, están registrados en la siguiente tabla.

T A B L A I

Muestra N°	Acido	Vol. % ácido	Tiempo mez- cla min.	Tem., °C.	Poten- cial KV.	Tiofeno en producto, ppm	Pérdida produc- to %	
1.	A	93% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	15	26	4	27,3	nada
2	A	96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	15	26	4	12,6	nada
3	A	98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	15	24,5	4	0,6	0,51
4	A	100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	15	24,5	4	0,5	1,17
5	A	5% Oleum	5	15	24	4	0,14	1,29
6	A	20% Oleum	5	15	25	4	nada	2,61
7	A	30% Oleum	5	15	25	4	nada	3,59
8	A	" "	5	15	24,5	4	0,5	0,8
9	A	" "	5,0	15	25	4	0,75	0,12
10.	B	" "	1,0	15	25	4	0,8	nada

336350



Muestra Nº	Acido	Vol. % ácido	Tiempo mez- cla min.	Tem., °C.	Poten- cial KV	Tiofeno en producto ppm	Pérdida produc- to %
11. B	30% Oleum	2,75	15	25,5	4	1,2	nada
12. B	" "	0,5	15	24	4	25,5	"
13. A	98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	3	24,5	4	35,1	"
14. A	" "	5	6	26	4	9,3	"
15. A	" "	5	10	25	4	2,63	"
16. A	" "	5	15	25,5	4	0,59	0,44
17. A	" "	5	20	25,5	4	0,88	0,55
18. A	" "	5	30	25,5	4	0,86	0,73
19. A	" "	2	15	24,5	4	10,0	nada
20. A	" "	3	15	24	4	2,1	"
21. A	" "	4	15	24	4	1,8	0,14
22. A	" "	5	15	5	4	23,2	nada
23. A	" "	5	15	15,5	4	4,35	0,13
24. A	" "	5	15	35,5	4	1,34	0,56
25. A	" "	5	15	45	4	2,09	0,50
26. C	" "	5	15	25	4	0,51	0,53
27. C	" "	4	15	25,5	4	0,82	0,24

A = Benceno de pureza técnica, adicionado de 300 ppm de tiofeno.

B = Benceno de horno de coque "grado uno", U.S. Steel, Gary, Indiana (200 ppm de tiofeno).

5. C = Igual que A pero con adición de sólo 200 ppm de tiofeno.

De la tabla anterior se observará que 98% de ácido sulfúrico es la concentración mínima de ácido necesaria para reducir el contenido en tiofeno del benceno de 300 partes por millón a menos de 1 parte por millón. La pérdida de benceno, por lo general, aumenta con la concentración de ácido creciente, esto es, concentración de ácido que va de 93% a 106,75% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (óleum de 30%).

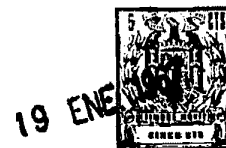


# 336350

- Cuando la concentración de ácido ( $H_2SO_4$  de 98%), la cantidad de ácido (5% en volumen) y la temperatura ( $25^{\circ}C$ ) son mantenidas constantes, la eliminación del tiofeno alcanza un valor óptimo a medida que aumenta el tiempo de mezclado. Bajo estas condiciones, 15 minutos es el tiempo de mezclado mínimo necesario para reducir el tiofeno de 300 a 1 parte por millón. Cuando la concentración de ácido ( $SO_4H_2$  de 98%), el tiempo de mezclado (15 minutos) y la temperatura ( $25^{\circ}C$ ) son mantenidas constantes, la efectividad en la eliminación del tiofeno mejora a medida que aumenta el volumen de ácido. Bajo estas condiciones, 5 volúmenes por ciento de ácido es la cantidad mínima necesaria para reducir el contenido de tiofeno de 300 partes por millón a menos de 1 parte por millón. Aproximadamente 4 volúmenes por ciento es la cantidad mínima de ácido requerida para reducir el contenido de tiofeno de 200 partes por millón a menos de 1 parte de millón.

- Cuando la concentración de ácido ( $H_2SO_4$  de 98%), la cantidad de ácido (5 volúmenes por ciento) y el tiempo de mezclado (15 minutos) son mantenidos constantes, la eliminación de tiofeno alcanza un valor óptimo a  $24-29^{\circ}C$ . A temperaturas significativamente por encima o por debajo de las mencionadas, resulta un contenido en tiofeno de más de 1 parte por millón en el benceno tratado.

Cuando se utiliza óleum de 30% en lugar de  $H_2SO_4$ , y el tiempo de mezclado (15 minutos) y la temperatura ( $25^{\circ}C$ ) son mantenidos constantes, la cantidad de



336350

oleum necesaria para reducir el contenido de tiofeno a menos de 1 parte por millón, es reducida desde 5 volúmenes por ciento a 1,5 volúmenes por ciento en el tratamiento efectivo del benceno con 300 partes por millón de tiofeno, y de 4 volúmenes por ciento a 1 volumen por ciento en el tratamiento efectivo del benceno con 200 partes por millón de tiofeno.

Algunos de los resultados relativos a las conclusiones precedentes están expuestos en las tablas siguientes.

T A B L A II

Efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la eliminación de tiofeno y la pérdida de benceno (Todos los ácidos utilizados a 5 V%; tiempo de mezclado 15 min; muestra A).

<u>Concentración de ácido, %.</u>	<u>Tiofeno residual, ppm.</u>	<u>Pérdida de benceno %</u>
93	27,3	nada
96	12,6	"
98	0,6	0,48
100	0,5	1,17
101,13 (5% oleum)	0,14	1,29
104,5 (20% Oleum)	nada	2,61
106,75 (30% Oleum)	nada	3,59

336350

T A B L A III



Efecto del tiempo de mezclado ( 5 V%,  $H_2SO_4$  de 98% ) sobre la eliminación de tiofeno y pérdida de benceno (Temperatura constante a 25°C; muestra A)

<u>Tiempo de mezclado, min.</u>	<u>Tiofeno residual, ppm.</u>	<u>Pérdida de benceno, %</u>
3	35,1	nada
6	9,3	"
10	2,63	"
15	0,60	0,48
20	0,88	0,55
30	0,86	0,73

T A B L A VI

Efecto del volumen de ácido ( $H_2SO_4$  de 98%) sobre la eliminación de tiofeno y la pérdida de benceno (Tiempo de mezclado, 15 min.; temperatura 25°C; muestra A)

<u>Volumen de ácido, %</u>	<u>Tiofeno residual, ppm.</u>	<u>Pérdida de benceno %</u>
5	0,6	0,48
4	1,8	0,14
3	2,1	nada
2	10,0	nada



336350

T A B L A V

Efecto de la temperatura (5 V %; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 98 %) sobre la eliminación de tiofeno y pérdida de benceno (tiempo de mezclado 15 min. muestra A )

<u>Téperatura, °C. 3</u>	<u>Tiofeno residual</u>	<u>Pérdida de benceno, %</u>
5	23,2	nada
15	4,35	0,13
25	0,6	0,48
35,5	1,34	0,56
45	2,09	0,50

T A B L A VI

Efecto del volumen de ácido ( óleum de 30 % ) sobre la eliminación de tiofeno y la pérdida de benceno ( tiempo de mezclado, 15 min.; temperatura, 25°C; muestra B )

<u>Volumen de ácido, %</u>	<u>Tiofeno residual, ppm.</u>	<u>Pérdida de benceno</u>
0,5	25,5	24
0,75	1,2	-
1,0	0,8	17

E J E M P L O 2.

Tres corrientes de benceno de horno de coque que contiene aproximadamente 200 partes por millón de azufre como tiofeno, son mezcladas con corrientes de óleum de 30 % a una razón volumétrica de 100:1, respectivamente. Cada corriente es mezclada en una etapa de



336350

mezclado por medio de agitadores mecánicos, con un tiempo total de permanencia en la etapa de mezclado de aproximadamente 15 minutos. Las corrientes son descargadas en un recipiente de decantación de un grupo de ellos, y recogidas en él.

5.

Cada uno de los tanques de decantación contiene electrodos separados de aproximadamente 25 mm. La mezcla recogida de óleum-benceno es sometida a un tratamiento eléctrico de aproximadamente 4 KV de potencial de campo durante 15 a 20 minutos y luego la mezcla de la fase óleum con la fase benceno es separada. La fase de benceno resultante tiene menos de 1 parte por millón de azufre como tiofeno.

10.

Eliminación de disulfuro de carbono de benceno

15.

de horno de coque.

Los tratamientos del benceno de horno de coque que contiene azufre con ácido sulfúrico concentrado y óleum, tienen poco efecto sobre el contenido de disulfuro de carbono. De acuerdo con ello el benceno tratado con ácido u óleum ha de ser tratado ulteriormente para reducir este contenido hasta un valor aceptable, esto es, un valor que proporcione un contenido de azufre residual de menos de 1 parte por millón. La eliminación del disulfuro de carbono es realizada mezclando el benceno con dimetilamina y ácido sulfúrico. Este tratamiento proporciona una mejor eliminación de disulfuro de carbono que la que puede ser alcanzada por destilación del benceno. La destilación deja aproximadamente 2,5 partes por millón de disulfuro de car-

20.

25.

336350



bono residual, incluso con una columna de 25 placas y una razón de reflujo de 25:1.

- El tratamiento con dimetilamina se realiza mezclando 0,2-0,6 volúmenes por ciento de dimetilamina con el benceno que contiene disulfuro de carbono. También se incorpora con la dimetilamina 1-3 volúmenes por ciento de ácido sulfúrico acuoso, que puede ser ácido sulfúrico diluido o concentrado. Los volúmenes por ciento están basados sobre el volumen del benceno en tratamiento. Después de un periodo de mezclado de 5 a 60 minutos, el benceno purificado es recuperado separando las fases de ácido y benceno dejando reposar la mezcla como en el caso del proceso de eliminación del tiofeno, descrito anteriormente. El disulfuro de carbono es hecho reaccionar y/o complejoado, y es eliminado con la fase ácido del benceno.
- 5.
- 10.
- 15.

Los ejemplos siguientes ilustran el tratamiento del benceno con dimetilamina.

E J E M P L O 3.

- Se trata benceno de horno de coque "grado uno" (U.S. Steel, Gary, Indiana) que contiene 130 partes por millón de disulfuro de carbono, con 0,3 volumen por ciento de dimetilamina y 2 volúmenes por ciento de ácido sulfúrico 0,02 N, durante 15 minutos. El benceno tratado resultante tiene un contenido de disulfuro de carbono residual de 1,1 partes por millón.
- 20.
- 25.

E J E M P L O 4.

Se trata benceno de horno de coque "grado uno" (U.S. Steel, Gary, Indiana) que contiene 130 partes por



336350

19

5. millón de disulfuro de carbono, con 0,3 volumen por ciento de dimetilamina y 2 volúmenes por ciento de ácido sulfúrico de 98%, durante 15 minutos. El benceno tratado resultante tiene un contenido de disulfuro de carbono residual de 0,1 parte por millón.

10. El uso de ácido sulfúrico concentrado proporciona una eliminación más eficaz del disulfuro de carbono que el ácido diluido. De acuerdo con ello, el ácido sulfúrico utilizado en conjunción con la dimetilamina es, preferiblemente, ácido sulfúrico concentrado, o sea  $H_2SO_4$  de 50-100 % o incluso óleum con concentración de hasta 30%.

15. En adición al benceno de horno de coque, el tratamiento de la dimetilamina puede ser utilizado eficazmente sobre hidrocarburos aromáticos originarios del petróleo, para eliminar el disulfuro de carbono de ellos.

20. El tratamiento con dimetilamina para la eliminación del disulfuro de carbono puede ser acoplado o combinado con el tratamiento con ácido sulfúrico u óleum para la eliminación del tiofeno, adicionando la dimetilamina en el último proceso. El ácido sulfúrico de 98-100% o el óleum llevan a cabo, entonces, la doble función de reaccionar con el tiofeno y coactuar con la dimetilamina para reaccionar y/o complejar con el disulfuro de carbono. Esto proporciona un proceso que combina las dos eliminaciones, de disulfuro de carbono y de tiofeno, en un tratamiento único.

25. EJEMPLO 5.

336350



119

5. Dos corrientes de benceno de horno de coque que contienen tiofeno y disulfuro de carbono, son mezcladas con corrientes de  $H_2SO_4$  de 98% a una relación volumétrica de 20:1, respectivamente. Las corrientes son agitadas con agitadores mecánicos hasta un tiempo de aproximadamente 12-15 minutos de permanencia en la etapa de mezclado, y son descargadas en un recipiente de decantación, de un grupo de ellos, y recogidas en él.

10. Cada uno de los tanques de decantación contiene electrodos separados de aproximadamente 25 mm. La mezcla de óleum-benceno recogida es sometida a un tratamiento eléctrico de aproximadamente 4 KV de potencial de campo durante 15-20 minutos, y entonces la mezcla de la fase óleum y de la fase benceno es separada. La fase de benceno resultante tiene menos de 1 parte por millón de azufre en forma de tiofeno.

15.

E J E M P L O 6.

20. El proceso del ejemplo 5 es repetido por petróleo BTX, mezcla de benceno, tolueno y xileno, con 1,5 volúmenes por ciento de ácido a 38°C. El BTX tratado tiene menos de 1 parte por millón de azufre residual. Es de notar, pues, que el tratamiento con ácido sulfúrico de 98-100 % u óleum, descrito anteriormente, puede ser empleado para reducir el elevado contenido de azufre (por ejemplo 100-450 partes por millón) en forma de tiofeno y homólogos de tiofeno del benceno de horno de coque hasta valores de menos de 1 parte por millón de azufre como tiofeno. El término "tiofeno" abarca, en la ante-

25.

336350

19



- rior descripción, el compuesto tiofeno así como los alquilos inferiores homólogos del tiofeno, tales como el 3-metil-tiofeno, 2,5-dimetil-tiofeno, metil-etil-tiofeno, dietil-tiofeno, n-propil-tiofeno, etc. El tratamiento con ácido sulfúrico de 98-100% o con óleum también puede ser utilizado para reducir el bajo contenido en tiofeno del benceno de petróleo (por ejemplo 5-50 partes por millón), o del petróleo BTX (por ejemplo 5-50 partes por millón a valores de menos de 1 parte por millón. El
- 5.
10. tratamiento con dimetilamina y ácido sulfúrico u óleum para reducir el contenido de disulfuro de carbono es aplicable a los hidrocarburos aromáticos en general, por ejemplo benceno, tolueno y/o xileno, o naftaleno. La aplicación industrial más importante del último es la eliminación del disulfuro de carbono del benceno de horno de coque.
- 15.

Eliminación de tiofeno de petróleo BTX y otros hidrocarburos de petróleo aromáticos.

- Las fracciones de hidrocarburos aromáticos del
20. petróleo, tales como mezclas de benceno, tolueno y xileno (BTX) usualmente contienen menos tiofeno y sus homólogos que el benceno de horno de coque, y por lo general tienen un contenido en disulfuro de carbono despreciable. De acuerdo con ello los primeros son manejados de forma
25. algo diferente en la eliminación del sulfuro, especialmente en el volumen por ciento de ácido sulfúrico utilizado para eliminar el tiofeno.

Las corrientes de refinería de benceno-tolueno-

336350



- xileno (BTX) pueden ser tratadas con ácido sulfúrico de 98-100% en un proceso de tratamiento electrostático de fase única o multietapa. Los procedimientos de etapas múltiples proporcionan mejores resultados generales que el procedimiento de etapa única. El proceso de etapas múltiples puede ser llevado a cabo añadiendo ácido sulfúrico de 98-100% al BTX que contiene tiofeno en dos o más etapas. El procedimiento de etapas múltiples también puede ser un proceso de contracorriente, en el cual el BTX es tratado en una serie de etapas donde el efluente de ácido utilizado en una etapa ulterior del procedimiento es empleado como ácido de tratamiento en una o varias etapas anteriores. La última etapa puede ser un paso de neutralización con cáustico acuoso.
5. El ácido utilizado en la eliminación de tiofeno del BTX es ácido sulfúrico de 98-100% u óleum, tal como ya se ha indicado, a 10-49°C. Es empleado en cantidades de aproximadamente 0,25 volumen por ciento a 2 volúmenes por ciento, basado en el BTX. El volumen de ácido requerido es una función directa de la concentración de tiofeno de la corriente de BTX de alimentación. Por ejemplo, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 98%, en un tratamiento de etapa única a 38°C, se necesita aproximadamente 0,5 volumen por ciento para reducir a menos de 1,0 partes por millón el total de tiofenos en una corriente de alimentación de BTX con aproximadamente 10 partes por millón de tiofeno y 2,5-dimetil-tiofeno en total. Con 30 partes por millón de tiofenos se necesita aproximadamente 1,5 volúmenes por
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

336350

19 ENE



ciento de  $H_2SO_4$ . Las pérdidas de producto varían de 0,3% hasta aproximadamente 1.1% al variar el tratamiento con ácido sulfúrico de 98% entre 0,5 y 1,5 volúmenes por ciento. El tratamiento ácido en dos etapas, tanto en forma de

5. tratamientos sucesivos con ácido fresco, utilizando la mitad del total de ácido necesario por tratamiento, o de sistema de flujo a contracorriente, es más eficaz que un tratamiento de etapa única.

El tratamiento con ácido del BTX tiene una ventaja adicional en el hecho de que elimina pequeñas cantidades de olefinas, por ejemplo de 0,2 a 1,5%.

10.

E J E M P L O 7.

Una corriente de refinería, de benceno-tolueno-xileno, es provista con tiofeno y homólogos de tiofeno, o sea, 3-metil-tiofeno, y 2,5-dimetil-tiofeno, a concentraciones de 3,33 partes por millón, cada uno de ellos, formando una concentración total de tiofeno y homólogos de tiofeno, de 10 partes por millón. El BTX es tratado a contracorriente en dos etapas con cantidades volumétricas iguales de ácido sulfúrico de 98% a una temperatura de 38°C. El tratamiento electrostático en cada etapa es

15.

20.

de aproximadamente 5 KV. Los resultados de los ensayos con varios porcentajes volumétricos de ácido sulfúrico total, son:



336350

T A B L A VII

Volumen total de $H_2SO_4$ , %	Tiofeno en fracciones de BTX, ppm.		
	Bencenp	Tolueno	Xileno
1,5	0,36	0,76	nada
0,75	0,39	0,62	nada
1,5	0,73	0,74	0,14
0,5	0,72	0,68	nada

EJEMPLO 8.

Se monta un tratamiento a contracorriente, de tres etapas, a una escala de planta piloto. La primera etapa es un tratamiento ácido, con ácido usado, procedente de la segunda etapa. La segunda etapa es un tratamiento ácido con  $H_2SO_4$  fresco, añadido a una razón igual a aproximadamente 1,5 volúmenes por ciento de la corriente de BTX de la refinería, que tiene aproximadamente un contenido de 30 partes por millón y es alimentada inicialmente en la primera etapa. La tercera etapa es un paso de neutralización proporcionado por la adición de cáustico de 20° Be. En cada etapa se utiliza un tratamiento electrostático con una separación de electrodos de 25 mm. Los datos observados durante una marcha continua a contracorriente, durante unas cuatro horas y media, están relacionados a continuación:



336350  
T A B L A VIII

19 E

Tiempo : 1005 1030 1100 1130 1200 1230 1300 1330 1400 1430

Velocidad  
de alimentacion  
CC/M.

180 7 179 181 181 181 181 181 186 -

Razon aditivo  
CC/M:

1ª etapa	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.78	2.77	2.8	2.75
2ª etapa	2.7	3.1	2.8	2.7	2.8	2.8	2.84	2.8	2.8	2.8
3ª etapa	10.0	10.7	10.8	13.0	13.0	13.0	13.4	13	13.3	13.3

Temperaturas,  
°C.

Alimentacion

	40,5	40	40	40	40	40	40	40	39	39
1ª etapa	30,5	33	34,5	35,5	36	36,5	36,5	37	37	37
2ª etapa	29,5	32	34	35,5	36	38	38	38	38	38
3ª etapa	-	30,5	31	33	33,5	34,5	35	35,5	35,5	35,5

Mezcladoras:  
RPM.

1ª etapa	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2ª etapa	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
3ª etapa	350	350	325	600	600	600	600	600	600	600

Tensiones:  
- KV

1ª etapa	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2ª etapa	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3ª etapa	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Arrastre total

1ª etapa ppm.	1900	2050	2100
2ª etapa ppm.	3500	4180	4400
3ª etapa ppm.	1 NaOH	1 NaOH	1 NaOH

Varios

Acido soluble ppm.	1ª etapa	1700	1925	1850
	2ª etapa	3000	3600	3900



356350

19

- En la anterior operación los datos del ácido eran: (a) primera etapa: 749 cc de ácido a la entrada de peso específico 1,591 y 23,48 equivalentes molares por mililitro, y 605 cc de ácido a la salida, de peso específico 1,6505 y 26,4 equivalentes molares por mililitro, y (b), segunda etapa: 770 cc de ácido a la entrada, de peso específico 1,837 y 37,5 equivalentes molares por mililitro, y 893 cc de ácido a la salida, de peso específico 1,591 y 23,98 equivalentes molares por mililitro.
- 5.
10. La eliminación de los compuestos de azufre del benceno, tolueno, xileno y mezclas de ellos originarias del petróleo, es llevada a cabo de manera similar al tratamiento del benceno de horno de coque. El volumen por ciento, basado en el hidrocarburo aromático, de ácido sulfúrico de 98-100 % u óleum es de 0,25-2,0 % a menos que el contenido en tiofeno sea desusadamente alto. El tiempo de mezclado para el ácido y el hidrocarburo aromático es de 1-30 minutos, de preferencia 12-20 minutos, a 10-49°C. El tratamiento electrostático de la mezcla es realizado a
- 15.
20. 2000-6000 Volt con separaciones de electrodos de 25 a 305 mm, preferiblemente 25-76 mm. El tiempo transcurrido para el tratamiento electrostático y la decantación es de 5-60 minutos. Cuando sea necesario, el tratamiento con dimetilamina es conducido a las mismas razones volumétricas indicadas antes.
- 25.
- Tomando el benceno y tolueno originarios del petróleo, y/o xileno y benceno de horno de coque, que contienen azufre, como una clase, esta invención abarca el

336350,9

ENE. 1954



- tratamiento de estos hidrocarburos aromáticos para reducir el contenido en azufre hasta un valor reducido, por ejemplo de menos que 1 parte por millón, por el hecho de mezclar íntimamente con dichos hidrocarburos aromáticos,
5. 0,25-6 volúmenes por ciento, basados en dichos hidrocarburos aromáticos, de ácido sulfúrico de 98-100% u óleum de 0,25-5% durante 1 a 30 minutos, preferiblemente 12-20 minutos, a 10-49°C. La mezcla resultante es tratada electrostáticamente a 2000-6000 Volt con separación entre
10. electrodos de 25-305 mm, preferiblemente 25-76 mm. El tiempo transcurrido para el tratamiento electrostático y para decantación es de 5-60 minutos. El tratamiento también puede incluir la adición de 0,2-0,6 volumen por ciento de dimetilamina en presencia de ácido sulfúrico u óleum, para
15. la eliminación del disulfuro de carbono.

- . -

#### N O T A

Se reivindica para esta patente de invención:

1. Procedimiento de desulfuración aromática, para purificar una mezcla de benceno, tolueno y xileno hasta un contenido de azufre residual de menos de una parte
20. por millón, caracterizado por el hecho de adicionar a una

336350

19 E



- mezcla de benceno, tolueno y xileno, que contiene una pequeña cantidad de disulfuro de carbono y un miembro seleccionado del grupo consistente en tiofeno y homólogos del tiofeno, 0,2 a 0,6 volúmenes por ciento, basado en dicha mezcla, de dimetilamina y 0,25 a 0,6 volúmenes por ciento, basado en dicha mezcla, de un miembro seleccionado del grupo consistente en ácido sulfúrico de 98-100 % y óleum de concentración de concentración de hasta 30 %, aplicando a la mezcla formada una corriente eléctrica entre electrodos separados de 25 a 305 mm. con un campo de aproximadamente 79-236 Volt por milímetro, y separando la fase de ácido y la fase de benceno, tolueno y xileno, conteniendo esta última fase menos de una parte por millón de azufre residual.
- 5.
- 10.
15.                   2. Procedimiento de desulfuración aromática, según la reivindicación 1, para purificar benceno de horno de coque hasta un contenido de azufre residual de menos de una parte por millón, caracterizado por el hecho de mezclar con benceno de horno de coque que contiene tiofeno y disulfuro de carbono, aproximadamente 3-6 volúmenes por ciento, basado en dicho benceno de horno de coque, de ácido sulfúrico de 98-100 % y 0,2 o 0,6 volúmenes por ciento, basado en dicho benceno de horno de coque, de dimetilamina durante 1-30 minutos, aplicando a la mezcla una corriente eléctrica entre electrodos separados 25-305 mm con un campo de aproximadamente 79-236 Volt por milímetro, y separando la fase ácido y la fase de benceno de horno de coque, conteniendo esta última fase menos de una parte
- 20.
- 25.

336350

19 E



por millón de azufre residual.

3. Procedimiento de desulfuración aromática, según la reivindicación 1, para purificar benceno de horno de coque hasta un contenido de tiofeno residual de menos de una parte por millón, caracterizado por el hecho de mezclar con benceno de horno de coque que contiene tiofeno, aproximadamente 1-5 volúmenes por ciento, basado sobre dicho benceno de horno de coque, de óleum de 5 a 30 % de concentración durante 1 a 30 minutos, aplicando a la mezcla formada una corriente eléctrica entre electrodos separados 25-305 mm. con un campo de aproximadamente 79 236 Volt por milímetro, y separar la fase de ácido y la fase de benceno de horno de coque, conteniendo esta última fase tiofeno en una cantidad menor que una parte por millón de azufre.

4. Procedimiento de desulfuración aromática, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el benceno de horno de coque es mezclado asimismo con 0,2 a 0,6 volúmenes por ciento, basado en dicha mezcla, de dimetilamina, conteniendo dicho benceno de horno de coque una pequeña cantidad de un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico y óleum, para eliminar el disulfuro de carbono.

5. Procedimiento de desulfuración aromática, según la reivindicación 1, para eliminar disulfuro de carbono de un miembro seleccionado del grupo consistente en benceno, tolueno, xileno y mezclas de ellos, caracterizado por el hecho de mezclar dicho miembro con aproximadamente

- 26 -  
336350



0,2-0,6 volúmenes por ciento, basado en dicho miembro, de dimetilamina y 1-6 volúmenes por ciento, sobre la misma base, de ácido sulfúrico, separando la fase de ácido y la fase orgánica que contiene dicho miembro.

9  
5.

6. Procedimiento de desulfuración aromática, según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el citado miembro es benceno de horno de coque.

10.

7. Procedimiento de desulfuración aromática, según la reivindicación 1, para eliminar compuestos de azufre de un hidrocarburo aromático seleccionado del grupo consistente en benceno, tolueno, xileno y mezclas de ellos, caracterizado por el hecho de mezclar con dichos hidrocarburos aromáticos que contienen compuestos de azufre, una

15.

pequeña cantidad de un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico de 98-100% y óleum con concentración de hasta 30%, aplicando a la mezcla formada una corriente eléctrica entre electrodos separados 25-305 mm, con un campo de 79-236 Volt por milímetro, separado luego la fase de ácido y la fase de hidrocarburo aromático, mez

20.

clando asimismo con dicho hidrocarburo aromático una pequeña cantidad de dimetilamina, conteniendo el citado hidrocarburo aromático, asimismo una pequeña cantidad de un miembro seleccionado del grupo consistente en ácido sulfúrico y óleum de hasta 30% de concentración, para eliminar el

25.

contenido de disulfuro de carbono del citado hidrocarburo aromático.

8. Procedimiento de desulfuración aromática, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que

336350



el óleum referido es óleum de 20-30% de concentración,  
el cual es utilizado en un volumen porcentual de 1-2,5%.

9. Procedimiento de desulfuración aromática.

La presente memoria consta de veintisiete hojas

5. foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 19 de enero de 1967.

HOWE-BAKER ENGINEERS, INC.

p.a.

I. FONER

P.P.