

P.- 43.489

C-7544-I

374866



**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C.07

SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR EL CONTENIDO EN AROMATICOS DE COLAS DE COLUMNA QUE CONTIENEN AZUFRE"  
(Clase Internacional C07c)

19.12.69



5 Esta invención se refiere al hidrot ratamiento -  
de alquitranes que contienen azufre y está relacionada -  
particularmente con el hidrot ratamiento de aquellos alqui-  
tranes que se han formado durante la refinación del esti-  
reno crudo producido por la deshidrogenación del etilben-  
ceno. En uno de sus aspectos más específicos, la presente  
invención está orientada al hidrot ratamiento de tales al-  
quitranes con objeto de recuperar tanto su contenido en -  
aromáticos como su contenido en azufre para su utilización  
10 ulterior.

Una fuente principal de abastecimiento comercial  
de monómero de estireno es la deshidrogenación del etil-  
benceno. Este procedimiento, que ha alcanzado una gran -  
atención en todo el mundo en los últimos años, implica en  
15 general la deshidrogenación del etilbenceno a estireno en  
uno o más reactores que contienen catalizadores de deshi-  
drogenación convencionales. Se utiliza vapor de agua, el -  
cual se mezcla previamente con la alimentación hidrocarbo-  
nada o bien se introduce a lo largo del reactor. Sirve al  
20 mismo tiempo como diluyente y como fuente de calor para -  
la reacción endotérmica de deshidrogenación.

La conversión a estireno varía generalmente des-  
de 40 a 70% en peso aproximadamente, dependiendo del núme-  
ro de reactores, de la manera de distribución y utiliza-  
ción del vapor de agua, así como de otras condiciones de  
25 la reacción tales como temperatura, presión y tiempo de -  
permanencia en el reactor. No obstante, en todos los casos  
el efluente del reactor comprende estireno, vapor de agua,  
etilbenceno no convertido así como algunos otros hidrocar-  
30 buros aromáticos en menores cantidades. El efluente del -

**374866**



5 reactor se somete ordinariamente a una serie de destilaciones que culminan en una operación de refinación de estireno. Usualmente se añade azufre elemental a la alimentación de estireno crudo que se envía a la sección de destilación, para inhibir la polimerización del estireno.

10 La etapa de destilación final en la operación de refinación se lleva a cabo en una columna de destilación del tipo usual, en la que se recupera como destilado estireno de alta pureza (como mínimo de un 99% de pureza). El producto de colas de esta columna contiene algo de estireno, algo de azufre elemental, materiales polímeros que contienen azufre y una pequeña cantidad de compuestos polímeros que no contienen nada de azufre. El producto de colas de la columna de refinación del estireno ha recibido diversas denominaciones, tales como las de alquitranes de estireno, alquitranes que contienen azufre, o colas de columna de refinación de estireno.

15 Aunque estos alquitranes que contienen azufre - llevan azufre elemental no usado, usualmente no se recirculan a la sección de refinación para su reutilización como inhibidor debido a la presencia de los materiales polímeros que contienen azufre. Se ha encontrado que estos materiales polímeros promueven en realidad la polimerización del estireno, en vez de inhibirla. De acuerdo con ello, - es una práctica industrial común quemar estos alquitranes o eliminarlos de cualquier otro modo.

20 Las leyes más rigurosas concernientes al control de la contaminación en años recientes, presentan un grave problema con respecto a la eliminación de estos alquitranes que contienen azufre. Su combustión da por resultado

19.12.69

374866



5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

la liberación de dióxido de azufre, que es un contaminante perjudicial del aire. Por otra parte, la eliminación de estos alquitranes da por resultado una pérdida irreparable tanto del contenido de azufre como del contenido en aromáticos, los cuales podrían de otro modo recuperarse para su utilización ulterior en el procedimiento. No se conoce actualmente método adecuado alguno que pueda resolver los problemas inherentes a la eliminación de tales alquitranes, ni se ha dado a conocer todavía un procedimiento para la recuperación eficiente y económica de los contenidos de azufre y aromáticos de tales alquitranes que contienen azufre.

Por consiguiente, esta invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la recuperación tanto de contenidos de azufre como de aromáticos de alquitranes que contienen azufre, mientras que al propio tiempo evita las dificultades de contaminación que habían venido asociadas hasta ahora con su eliminación.

Se ha descubierto ahora que los contenidos de azufre y de aromáticos de los alquitranes que contienen azufre pueden recuperarse y evitarse los anteriores problemas de contaminación, por la hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrosalcoholación simultáneas de tales alquitranes que contienen azufre. Tales hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrosalcoholación simultáneas se denominarán en adelante "hidrotratamiento".

En su aspecto más amplio, el procedimiento de esta invención comprende diluir los alquitranes que contienen azufre con benceno o algún otro disolvente adecuado, filtrar el alquitran diluido para eliminar el azufre

374866



sólido, y hacer pasar el filtrado resultante junto con hi  
drógeno a través de una zona de reacción de hidrotratamien  
to que contiene un catalizador adecuado de hidrotratamien  
to bajo condiciones de hidrotratamiento. Prácticamente la  
5 totalidad de los alquitranes que contienen azufre se con-  
vierten así en compuestos aromáticos que hierven a tempe-  
ratura más baja (P. Eb. menor de 250°C) fácilmente recupe  
rables, los principales componentes de los cuales son ben  
ceno, etilbenceno, dietilbenceno y tolueno. Prácticamente  
10 se recupera todo el azufre en forma de sulfuro de hidróge  
no. El etilbenceno puede recircularse al reactor de deshi  
drogenación, y el benceno, tolueno y dietilbenceno pueden  
recircularse a un punto apropiado del esquema del procedi  
miento. El azufre puede recuperarse a partir del sulfuro  
15 de hidrógeno por técnicas conocidas y recircularse a la -  
sección de refinación del estireno, como se ha indicado -  
previamente, para actuar como inhibidor e impedir así la  
polimerización del estireno durante la etapa de destila-  
ción.

20 Aunque se ha mencionado el benceno como diluyen  
te, pueden emplearse si se desea, otros diluyentes tales  
como tolueno, xilenos, y otros hidrocarburos aromáticos.  
Debe subrayarse, no obstante, que la distribución de pro-  
ductos depende en grado importante del diluyente que se -  
25 emplee. Por ejemplo, si se usa benceno, los productos resul  
tantes contendrán cantidades considerables de etilbenceno.  
en tanto que si se emplea tolueno como diluyente, se pro-  
ducirá una cantidad considerable de metiletilbenceno. Es  
particularmente deseable la producción de etilbenceno, ya  
30 que éste se puede recircular a la zona de reacción de des

374866



hidrogenación.

La proporción en peso de diluyente a alquitrán puede variar en general desde aproximadamente 0,1:1 hasta aproximadamente 10:1, preferiblemente desde aproximadamente 1:1 a 5:1. Es aconsejable, sin embargo, utilizar una cantidad suficiente de diluyente, ya que de lo contrario puede tropezarse con graves dificultades operativas debido a la naturaleza altamente viscosa de estos alquitranes.

Las condiciones de hidrot ratamiento, esto es, la temperatura, presión, velocidad espacial horaria del líquido (VEHL) del alquitrán diluido que contiene azufre, y la proporción de hidrógeno a hidrocarburos en la alimentación a la zona de reacción de hidrot ratamiento pueden variar generalmente dentro de un intervalo relativamente amplio. Así, la temperatura del hidrot ratamiento está comprendida generalmente entre aproximadamente 250°C y 600°C, preferiblemente entre aproximadamente 350°C y 500°C.

La presión a la que se lleva a cabo la reacción de hidrot ratamiento no es muy crítica en esta invención. Es ventajoso, sin embargo, mantener la zona de hidrot ratamiento a una presión superior a la atmosférica, preferiblemente a una presión comprendida entre aproximadamente 14 y aproximadamente 140 kg/cm<sup>2</sup>.

La VEHL del alquitrán diluido que constituye la alimentación a la zona de hidrot ratamiento y la proporción de hidrógeno a alquitrán diluido en esta zona, han de controlarse cuidadosamente a fin de asegurar un hidrot ratamiento completo y eficiente del alquitrán que contiene azufre y su desulfuración y conversión prácticamente cuantitativas en hidrocarburos aromáticos de ebullición más



baja que tengan puntos de ebullición inferiores a 250°C -  
aproximadamente a fin de facilitar su destilación y recu-  
peración. Así, la VEHL del alquitrán diluído puede variar  
desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, preferible  
mente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5, y la -  
proporción molar de hidrógeno a alquitrán diluído está -  
comprendida generalmente entre 2:1 y 20:1 aproximadamente.

Los catalizadores empleados en el procedimiento  
de esta invención son especialmente adecuados para el hi-  
drotratamiento de alquitranes que contienen azufre. Estos  
catalizadores son capaces de promover la hidrosulfura-  
ción de tales alquitranes al mismo tiempo que promueven -  
su hidrosalcoholación a los compuestos aromáticos desea-  
dos.

Básicamente, los catalizadores que son especial-  
mente adecuados en el procedimiento de esta invención es-  
tán constituidos por un componente de hidrogenación y un  
componente ácido activo utilizado generalmente como sopor-  
te para el componente de hidrogenación. Como componente de  
hidrogenación se han investigado varios de los catalizado-  
res de hidrosulfuración conocidos hasta ahora. Estos -  
han incluido óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), óxido de wolframio -  
( $\text{WO}_3$ ), pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), sulfuros estannoso y  
estánnico ( $\text{SnS}$  y  $\text{SnS}_2$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido  
férico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), hierro metálico, sulfuro ferroso ( $\text{FeS}$ ) y  
trisulfuro de vanadio ( $\text{V}_2\text{S}_3$ ). Si bien estos catalizadores  
han resultado efectivos para promover la hidrosulfura-  
ción de tales alquitranes, no todos se han encontrado ade-  
cuados para su hidrosulfuración e hidrosalcoholación  
simultáneas. Solamente el óxido de cromo, el óxido de wol-



framio y el pentóxido de vanadio se han encontrado adecuados para este propósito y por consiguiente estos óxidos, o cualquier mezcla de los mismos, constituyen el componente de hidrogenación del catalizador utilizado en la presente reacción de hidrotratamiento.

5

El componente ácido activo del catalizador constituye generalmente un soporte para el componente de hidrogenación. Entre los materiales ácidos especialmente activos se incluyen sílice-alúmina, tamices moleculares de metales intercambiados y/o descationizados, arcillas de tipo bentonita tratadas con ácido, arcillas de tipo caolín tratadas con ácido, alúmina-óxido de boro, magnesia-sílice, fosfato de boro o cualquier mezcla de tales materiales.

10

El componente de hidrogenación, o bien se impregna en el material ácido activo o se absorbe de cualquier otro modo en el mismo por cualquiera de los métodos convencionales. La cantidad del componente de hidrogenación en el catalizador tiene que ser suficiente para promover la saturación completa de los dobles enlaces formados en la reacción de hidrodeshidratación y para asegurar que la hidrodeshidratación de los alquitranes que contienen azufre sea completa. Esta cantidad puede variar aproximadamente entre 5 y 40% en peso, preferiblemente entre 10 y 25% en peso aproximadamente basado en el peso del catalizador acabado.

15

20

25

La reacción de hidrotratamiento de esta invención puede llevarse a cabo continuamente, semi-continuamente, o por la modalidad de cargas. En la operación continua, la alimentación hidrocarbonada (alquitranes diluidos que contienen azufre) y el hidrógeno se introducen por

30

374866



230

5

separado en la parte superior de la zona de reacción que contiene un lecho fijo del catalizador antes citado y los productos se retiran y envían continuamente a una sección de recuperación de productos para recuperar el sulfuro de hidrógeno y los diversos compuestos aromáticos sencillos que se han formado durante la reacción.

10

El nivel de actividad catalítica deseado puede mantenerse mediante la regeneración periódica del catalizador. Esto puede efectuarse por un procedimiento convencional de regeneración, tal como la combustión con aire.

La presente invención será ahora ilustrada mediante el ejemplo que sigue.

Ejemplo

15

La alimentación estaba constituida en este ejemplo por 1 kg de colas de la columna de refinación de estireno que tenían la composición indicada en la tabla más adelante.

20

El aparato empleado estaba constituido básicamente por un reactor, un separador líquido-vapor, separadores de presión, separadores atmosféricos y sus instrumentos asociados. El reactor era un tubo de acero inoxidable de tipo 80, de 2,5 cm, y de 90 cm de longitud. Contenía una sección de catalizador y dos secciones de relleno "Filtros" por encima y por debajo de la sección de catalizador.

25

El catalizador era óxido de cromo impregnado sobre sílice-alúmina, constituyendo el óxido de cromo el 16% en peso del catalizador. Este se preparó impregnando sílice-alúmina seca con una solución acuosa de  $CrO_3$  que se redujo a  $Cr_2O_3$  con hidrógeno.

30

374866



La alimentación se diluyó primero con la mitad de su peso de benceno, y la mezcla resultante se filtró - para recuperar prácticamente la totalidad del azufre libre de la misma. El filtrado se diluyó con benceno para obtener una mezcla diluída que contenía 46% en peso de benceno, y la solución resultante se bombeó luego al extremo superior del reactor, con una VEHL de 2. El hidrógeno se introdujo separadamente en el reactor a una velocidad de 254 litros por hora.

El reactor se mantuvo a 450°C y 28,0 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. El efluente del reactor se introdujo en el separador líquido-vapor, en el que se condensó la mayor parte del material orgánico. Los vapores no condensados se separaron y se condensaron en los separadores de presión, y por último en los separadores fríos (a -78°C).

Los productos líquidos del separador líquido-vapor y de los diversos separadores se combinaron y se destilaron en diversas fracciones en una columna Vigreux. Estas fracciones se analizaron en cuanto a su contenido de azufre así como por cromatografía en fase de vapor para determinar las distribuciones de productos. En este ejemplo se logró un balance de materiales de aproximadamente el 98% en peso. Las composiciones de la alimentación de este ejemplo y de los productos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla

Exento de Diluyente, % en peso

<u>Componentes</u>	<u>Alimentación</u>	<u>Producto</u>
Benceno	0,0	28,3
Tolueno	0,0	6,1



(Continuación)

	Estireno	20,3	0,0
	Etilbenceno	0,0	32,3
	Desconocido 1 <sup>(a)</sup>	4,1	7,5
5	Desconocido 2 <sup>(a)</sup>	4,9	7,9
	Desconocido 3 <sup>(a)</sup>	0,4	3,5
	Desconocido 4 <sup>(a)</sup>	25,6	13,8
	Colas pesadas <sup>(b)</sup>	<u>44,7</u>	<u>0,6</u>
		100,0	100,0

10 (a) Eran materiales cuya composición química no se determinó, pero que pudieron separarse por cromatografía - en fase de vapor.

(b) Estaban constituidos por materiales y polímeros de alto peso molecular.

15 En la tabla precedente se observa que las colas pesadas se eliminan prácticamente, y que se han producido cantidades importantes de etilbenceno y benceno. Por otra parte, el contenido de azufre de la alimentación se redujo drásticamente desde 10,62% en peso (referido a una base exenta de diluyente) hasta 0,06% en peso. Además, las fracciones de benceno y etilbenceno recuperadas por desti-

20 lación de los productos contenían menos de 5 partes por - millón de azufre.

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 27 de Diciembre de 1.968, bajo el Nº. 787.553, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

**374866**



## REIVINDICACIONES

5 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:

10 1.- Un procedimiento para recuperar el contenido en aromáticos de colas de columna que contienen azufre formados durante la refinación del estireno crudo producido por la deshidrogenación de etilbenceno, que comprende las etapas siguientes: (a) diluir las colas de columna con desde 0,1 hasta 10 veces aproximadamente el peso de dichas colas de columna de un diluyente seleccionado del grupo -  
15 constituido por benceno, tolueno, xileno, y mezclas de los mismos; (b) filtrar la mezcla de colas de columna y diluyente para separar el azufre sólido; (c) hacer pasar el filtrado e hidrógeno a través de una zona de reacción de hidrot ratamiento en la que la temperatura está comprendida  
20 aproximadamente entre 250°C y 600°C y la velocidad espacial horaria del líquido está comprendida aproximadamente entre 0,1 y 10, conteniendo dicha zona de reacción un catalizador que comprende un componente de hidrogenación seleccionado del grupo constituido por óxido de cromo, óxido  
25 de wolframio, óxido de vanadio, y mezclas de los mismos, y un componente ácido activo seleccionado del grupo constituido por sílice-alúmina, tamices moleculares de metales intercambiados y descationizados, arcillas de tipo bentonita tratadas con ácido, arcillas de tipo caolinita trata-

30



das con ácido, alúmina-óxido de boro, magnesia-sílice, -  
 fosfato de boro, y mezclas de los mismos; y (d) retirar -  
 el afluente de la zona de reacción y separar el mismo.

5

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en  
 el que dicho diluyente es benceno.

3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en  
 el que la proporción en peso de benceno a alquitrán está  
 comprendida aproximadamente entre 1:1 y 5:1.

10

4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en  
 el que dicho componente de hidrogenación es óxido de cro-  
 mo y dicho componente ácido activo es sílice-alúmina.

5.- El procedimiento de la reivindicación 2, en  
 el que dicho componente de hidrogenación es óxido de cro-  
 mo y dicho componente ácido activo es sílice-alúmina.

15

6.- El procedimiento de la reivindicación 3, en  
 el que dicho componente de hidrogenación es óxido de cro-  
 mo y dicho componente ácido activo es sílice-alúmina.

20

7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en  
 el que dicha temperatura está comprendida aproximadamente  
 entre 350°C y 500°C, y la velocidad espacial horaria del  
 líquido está comprendida aproximadamente entre 1 y 5.

25

8.- El procedimiento de la reivindicación 2, en  
 el que dicha temperatura está comprendida entre 350°C y -  
 500°C aproximadamente, y la velocidad espacial horaria -  
 del líquido está comprendida aproximadamente entre 1 y 5.

30

9.- El procedimiento de la reivindicación 3, en  
 el que dicha temperatura está comprendida aproximadamente  
 entre 350°C y 500°C, y la velocidad espacial horaria del  
 líquido está comprendida aproximadamente entre 1 y 5.

10.- El procedimiento de la reivindicación 7, en



el que dicho componente de hidrogenación es óxido de cromo y dicho componente ácido activo es sílice-alúmina.

5

11.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho componente de hidrogenación es óxido de cromo y dicho componente ácido activo es sílice-alúmina.

12.- El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicho componente de hidrogenación es óxido de cromo y dicho componente ácido activo es sílice-alúmina.

10

13.- Un procedimiento para recuperar el contenido en aromáticos de colas de columna que contienen azufre.

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

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

Madrid, 23 DIC. 1969  
P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder. *Alta*

374866