

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

16 MAR. 1977

**PATENTE DE INVENCION**

19 ES

11

21

NUMERO

447281

FECHA DE PRESENTACION

10 A1

30 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 35 35 192.2	7 Agosto 1975	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la obtención de naftaleno puro exento de azufre a partir de alquitrán de hulla y de tionafteno como subproducto"

71 SOLICITANTE (S)

RUTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D 6000 Frankfurt/Main 1, Mainzer Landstrasse 217 (Alemania)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Georg Grigoleit, Dr. Helmut Köhler, Dr. Gerd Collin y Kurt Matern

73 TITULAR (ES)

la solicitante

74 REPRESENTANTE

Carlos Fernández Candelas

El invento se refiere a un procedimiento para la obtención de naftaleno puro exento de azufre, en el cual se puede aislar en forma pura el material sulfurado que impurifica el naftaleno, es decir el tionafteno.

5                   Hasta ahora en la técnica podía obtenerse naftaleno exento de azufre a partir de alquitrán de hulla sólo mediante el tratamiento del naftaleno con sodio metálico en masa fundida o mediante tratamiento de naftaleno con ácido sulfúrico y formaldehído a temperatura elevada.

10                   Ambos procedimientos conducen a la destrucción del tionafteno y llevan aparejadas muy grandes pérdidas en lo que se refiere al rendimiento de naftaleno.

                  Existió la misión de desarrollar un procedimiento -- que sin estas etapas de procedimiento ricas en pérdidas y tampoco carentes de peligro en el caso de la masa fundida de sodio, permitiese obtener, en una sola etapa de trabajo, naftaleno puro absolutamente exento de azufre con un grado de pureza máximo, obteniéndose al mismo tiempo tionafteno puro.

20                   La misión se resolvió mediante un procedimiento para la obtención de naftaleno puro exento de azufre a partir de alquitrán de hulla, y de tionafteno como subproducto, por transformación del tionafteno en su ácido sulfónico en presencia de anhídrido de ácido acético, separación del ácido sulfónico con respecto del naftaleno y desdoblamiento del ácido tionafteno-  
25 sulfónico, el cual procedimiento está caracterizado porque las impurezas acompañantes del naftaleno son separadas amplia o totalmente desde el alquitrán de hulla, con excepción del tionafte

teno, por destilación fraccionada o por purificación oxidativa en fase gaseosa; el naftaleno con contenido de tionafteno es disuelto en frío en benceno (por 1 kg de naftaleno 1,8 a 3,0 litros de benceno); la solución es mezclada con anhídrido de ácido acético (en una cantidad tal que son fijadas el agua existente en el ácido sulfúrico utilizado y el agua de reacción); la solución es tratada en contracorriente en una columna de extracción con ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 1 mol de  $H_2SO_4$  por 1 mol de tionafteno); la solución bencénica es extraída con agua en una segunda columna de reacción; el benceno es separado de la solución bencénica y el naftaleno puro es destilado; luego la fase acuosa es evaporada a transparencia; y a partir de ella, tras ajustar su densidad mediante aumento de la concentración a aproximadamente 1,3, se pone en libertad el tionafteno con vapor de agua recalentado a aproximadamente 115 hasta 140°C.

En una forma preferida de realización del invento, para la purificación oxidativa del naftaleno en fase gaseosa se emplea un catalizador de  $SiO_2/Al_2O_3$  (85:15) con una carga con carbono de 10 a 20%, preferiblemente de 11 a 17%, según el procedimiento de lecho fluidificado.

De acuerdo con el invento se parte por consiguiente, de modo preferible, de un producto de naftaleno desprovisto de fenoles, enriquecido por tratamiento oxidativo en fase gaseosa o por destilación, el cual es sometido en un disolvente inerte en frío, a una extracción con ácido sulfúrico en presencia de anhídrido de ácido acético, en la cual el tionafteno es transformado en su ácido sulfónico. El producto del tratamiento, --

tras el lavado a neutralidad con agua es separado del disolvente y destilado.

5 La solución de lavado que se forma en el lavado a -- neutralidad contiene entonces todo el tionafteno, que es aislado en forma pura a partir de su ácido sulfónico por desdoblamiento y destilación.

10 Si en este procedimiento se parte de un producto de naftaleno purificado por tratamiento oxidativo en presencia de un catalizador de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  modificado de acuerdo con el invento que es una etapa de procedimiento que también es objeto del invento, es decir de un material que, tal como se ha encontrado, además de contener naftaleno sólo consta de tionafteno, entonces se obtiene naftaleno puro con un PR (punto de reblandecimiento) de  $80,30^\circ\text{C}$ . El tionafteno formado en tal caso tiene un PR de  $30^\circ\text{C}$ .

15 Según una forma preferida de realización del invento, una fracción de naftaleno desprovista de fenoles obtenida por destilación a partir de alquitrán de hulla, con un contenido de naftaleno de 95%, es sometida a un tratamiento oxidativo en fase gaseosa en presencia un catalizador en lecho fluidificado de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (85/15), quemándose todas las impurezas acompañantes con excepción del tionafteno, Según el modo de proceder de acuerdo con el invento se obtiene un catalizador con actividad permanente, extraordinariamente elevada, si durante la regeneración del catalizador queda sobre el catalizador un contenido residual de carbono de 10 a 20%, preferiblemente de 11 a 17%. Frente a los catalizadores conocidos hasta ahora, éste posee la extraordinaria ventaja de que junto con una elevada duración en servicio útil proporciona un material de naftaleno que en lo que

se refiere a los contenidos de naftaleno y tionafteno proporcio  
na resultados prácticamente constantes, y de que en su presen-  
cia no es atacado especialmente el naftaleno.

5 En el procedimiento de acuerdo con el invento el ca-  
talizador circulante es ajustado de modo conocido, con aire al  
contenido de carbono de acuerdo con el invento en un regenera-  
dor, y siempre es introducido en el reactor con esta carga con  
carbono. La realización del procedimiento se efectúa en un reac-  
tor de lecho fluidificado a temperaturas entre 300 y 500°C, --  
10 preferiblemente a alrededor de 400°C.

El material de naftaleno obtenido de este modo, que  
aparte de tionafteno no contiene ninguna otra impureza acompa-  
ñante, es disuelto en benceno (1,8 a 3 litros de benceno/kg.  
de naftaleno) y es mezclado con una cantidad de ácido sulfúri-  
co concentrado necesaria para la formación del ácido tionafteno-  
15 sulfónico; para ello, se añade una cantidad tal de anhídri-  
do de ácido acético que son fijadas químicamente tanto el agua  
existente en el ácido sulfúrico utilizado como también el agua  
que se forma durante la reacción. Después de eliminación por -  
20 extracción del ácido sulfónico disuelto en la solución bencóni-  
ca de naftaleno, el cual ácido sulfónico consta en aproximada-  
mente 90% de ácido tionafteno-sulfónico, tras la expulsión del  
benceno se obtiene sorprendentemente un naftaleno puro, que es  
25 totalmente libre de tionafteno y es plenamente estable -  
frente a la luz, y con un PR de 80,30°C constituye un naftale-  
no prácticamente al 100%.

El procedimiento es explicado con ayuda de la insta-  
lación representada en los dibujos.

En ellos:

D1 significa columna de destilación fraccionada continua.

5 D2 significa columna de expulsión de benceno continua.

D3 significa columna de destilación de naftaleno continua.

E1 significa columna de extracción.

E2 significa columna de extracción.

10 R1 significa aparato de destilación con vapor de agua

R2 significa aparato de destilación con vapor de agua

En particular, de acuerdo con una forma preferida de realización del invento (véanse dibujos), la solución bencénica de naftaleno, mezclada con anhídrido de ácido acético, es introducida continuamente en una columna de extracción pulsante E1 por 12/13 y al mismo tiempo por 14 se introduce dosificadamente en contracorriente la cantidad calculada de ácido sulfúrico -- concentrado. La fase bencénica, que contiene prácticamente la totalidad del ácido sulfónico del tionafteno formado en E1, pasa a la parte inferior de una segunda columna de extracción E2 dentro de la cual se alimenta por 15 agua en calidad de agente de extracción.

15

20

En este proceso de lavado se obtiene una solución -- bencénica de naftaleno totalmente neutra, que resulta en la parte superior de la columna y es introducida continuamente en una columna de expulsión de benceno D2.

25

Mientras que por 12 se introduce de nuevo benceno en E1 como recirculación tras mezclar con naftaleno y anhídrido de ácido acético, se obtiene como fracción de ecdas de la D2 un naf

taleno coloreado, que es hecho pasar como fracción de cabezas en D3 y por 24 se retira en forma de naftaleno puro incoloro - plenamente estable frente a la luz.

5 Las aguas de lavado ácidas que resultan en el extremo inferior de E2 que, reunidas con porciones de ácido sedimentadas de E1, son introducidas por 16 en un alambique de evaporación a transparencia R1, en éste son liberadas de naftaleno disuelto y al mismo tiempo son concentradas hasta una densidad de 1,3, pasan después de ello al recipiente de desdoblamiento 10 R2, en donde se efectúa el desdoblamiento del ácido tionafteno sulfónico mediante vapor de agua recalentado (18) a una temperatura de 115-140°C. El tionafteno formado en tal caso está -- impurificado con alrededor de 10% de naftaleno. Mediante destilación fraccionada o cristalización parcial se obtiene tionafteno con un PR de 30°C, lo cual corresponde a un grado de pureza de 98%.

No obstante, también un material de naftaleno menos puro, tal como se obtiene por ejemplo por fraccionamiento del producto destilado desprovisto de fenoles, procedente de una 20 destilación continua de alquitrán en una columna D1 con aproximadamente 40 platos, separándose como fracción de cabezas 10 a 15% del material empleado, y que además de tionafteno contiene en pequeñas cantidades toda una serie de otras impurezas acompañantes tales como metilindenos, hidrindeno, metilnaftaleno y 25 compuestos de mayor punto de ebullición puede ser desulfurado cuantitativamente de acuerdo con este procedimiento continuo.

Tal material empleado tiene en general un PR de 78,00 hasta 79,00°C y un contenido de naftaleno de 92 a 95%.

Tras haber retirado el tionafteno por sulfonación -- extractiva - las restantes impurezas son apenas atacadas a esta baja temperatura de reacción - se obtiene un material de naftaleno exento de azufre, que de modo correspondiente a su concentración de partida tiene un PR de 80,00 a 80,20°C.

Los siguientes ejemplos son formas de realización preferidas del invento.

#### EJEMPLO 1

Purificación oxidativa de naftaleno.

640 partes de material de naftaleno con un PR de 77,25°C y un grado de pureza de 95% son conducidas sobre 50 partes de un catalizador de craqueo fluido de tipo LA-LPV de la firma -- Ketjen que consiste en  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la proporción 85:15, en un reactor de lecho fluidificado a 400°C. Al mismo tiempo se introducen 300 litros de aire por kg de naftaleno. Durante la alimentación se transporta el catalizador con una velocidad de 20 partes por hora a través de un separador hasta agotamiento, de un tornillo sin fin dosificador y de un elevador de catalizador, hasta llegar al regenerador.

A 475°C se efectúa, en presencia de aire (con 2,5 litros de aire por parte de catalizador y hora), la activación del catalizador. Con una carga de carbono de aproximadamente 10% el catalizador es introducido nuevamente en el reactor, al que abandona con 17% de carbono.

Con un tiempo de permanencia de 4,8 a 5,0 segundos, una velocidad espacial de 720 a 752  $\text{h}^{-1}$  y una velocidad de circulación de 6,9 a 7,2 cm/segundo, se obtiene 576 partes de material de naftaleno con un PR de 79,42°C y un grado de pureza

de 98,04%. Como única impureza acompañante del naftaleno se detecta 1,96% de tionafteno.

EJEMPLO 2

Obtención de naftaleno purísimo y de tionafteno.

5 En una columna de extracción pulsante provista con cuarenta platos perforados (diámetro 50 mm, longitud 4.000 mm) que está llena con benceno, se alimenta una solución de 10 kg de naftaleno (PR 79,42°C), que ha sido purificado por oxidación catalítica y aparte de 1,96% de tionafteno no contiene --  
10 ninguna otra impureza acompañante (véase Ejemplo 1) en 20 litros de benceno junto con 344 ml de anhídrido de ácido acético en el extremo inferior de la columna de extracción. En el espacio de 1 hora. Al mismo tiempo se introducen dosificadamente -- como fase densa 162 ml de ácido sulfúrico concentrado por la --  
15 parte superior de la columna durante el mismo espacio de tiempo.

El volumen de carrera del pulsador es de 22,7 cm<sup>3</sup> y la frecuencia de carreras es de 150 carreras por minuto.

La fase bencénica que abandona la columna pasa a una segunda columna de extracción (E2) del mismo tipo constructivo  
20 en la cual los ácidos sulfónicos disueltos en la fase bencénica son separados totalmente por lavado con agua en las mismas condiciones de trabajo que en la columna E1.

En este caso se forman 11 litros de unas aguas de lavado fuertemente ácidas.

25 Después de haber expulsado el benceno y de haber hecho pasar el naftaleno se obtienen 9,4 kg de naftaleno purísimo con un PR de 80,30°C.

Para el aislamiento del tionafteno, la solución ácida

de lavado es concentrada por evaporación hasta que el concentra  
do ácido tenga una densidad de 1,3.

5 Por desdoblamiento de esta mezcla de ácidos sulfóni-  
nicos con vapor de agua recalentado (180°C) a 125 hasta 138°C  
se obtienen después de efectuar tratamiento de modo conocido,  
120 g de tionafteno puro con un PR de 30°C (al 98%).

### EJEMPLO 3

Obtención de naftaleno puro exento de azufre.

10 10 kg de un producto destilado (PR 78,15°C) obtenido  
por fraccionamiento a partir de un material de naftaleno despro-  
visto de fenoles (PR 77,25°C), el cual producto destilado ade-  
más de 2,4% de tionafteno contiene pequeñas cantidades de meti-  
lindenos, hidrindeno, metilnaftalenos y compuestos de punto de  
ebullición más elevado, son disueltos en 20 litros de benceno  
15 y 498 ml de anhídrido de ácido acético y son introducidos en  
la columna pulsante igual que en el Ejemplo 2.

En contracorriente se introducen dosificadamente en  
el mismo tiempo 198 ml de ácido sulfúrico concentrado.

20 Después del lavado de la solución bencénica de nafta-  
leno con agua en una segunda columna pulsante, de expulsión --  
del benceno y de hacer pasar el material de naftaleno, se obtie-  
nen 9,3 kg de naftaleno totalmente exento de azufre, que tiene  
un PR de 80,13°C.

25

- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la obtención de naftaleno puro

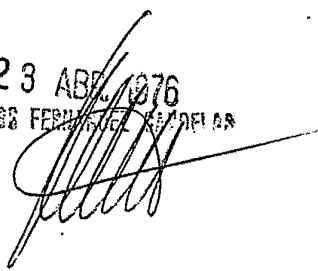
exento de azufre a partir de alquitrán de hulla, y de tionafteno como subproducto, por transformación del tionafteno en su ácido sulfónico en presencia de anhídrido de ácido acético, separación del ácido sulfónico con respecto del naftaleno, y desdoblamiento del ácido tionaftenosulfónico, caracterizado porque las impurezas acompañantes del naftaleno son separadas amplia o totalmente desde el alquitrán de hulla, con excepción del tionafteno, por destilación fraccionada o por purificación oxidativa en fase gaseosa; el naftaleno que contiene tionafteno es disuelto en frío en benceno, por 1 kg de naftaleno 1,0 a 3,0 litros de benceno; la solución es mezclada con anhídrido de ácido acético, en una cantidad tal que son fijadas el agua existente en el ácido sulfúrico utilizado y el agua de reacción; la solución es tratada en contracorriente en una columna de extracción con ácido sulfúrico concentrado, aproximadamente 1 mol de  $H_2SO_4$  : 1 mol de tionafteno; la solución bencénica es extraída con agua en una segunda columna de extracción; el benceno es separado de la solución bencénica y el naftaleno puro es destilado; luego la fase acuosa es evaporada a transparencia y a partir de ella, tras ajustar su densidad por aumento de la concentración a aproximadamente 1,3, se pone en libertad el tionafteno con vapor de agua recalentado a aproximadamente 115 hasta 140°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la purificación oxidativa del naftaleno en fase gaseosa se emplea según el procedimiento de lecho fluidificado un catalizador de  $SiO_2/Al_2O_3$  (85:15) con una carga con carbono de 10 a 20%, preferiblemente de 11 a 17%.

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NAFTALENO PU  
RO EXENTO DE AZUFRE A PARTIR DE ALQUITRAN DE HULLA Y DE TIONAF  
TENO COMO SUBPRODUCTO".

5 Tal como se describe y reivindica en la presente Me-  
moria Descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina  
por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 23 ABR. 1976  
CARLOS FERNANDEZ DE DEJAS  
P.P.



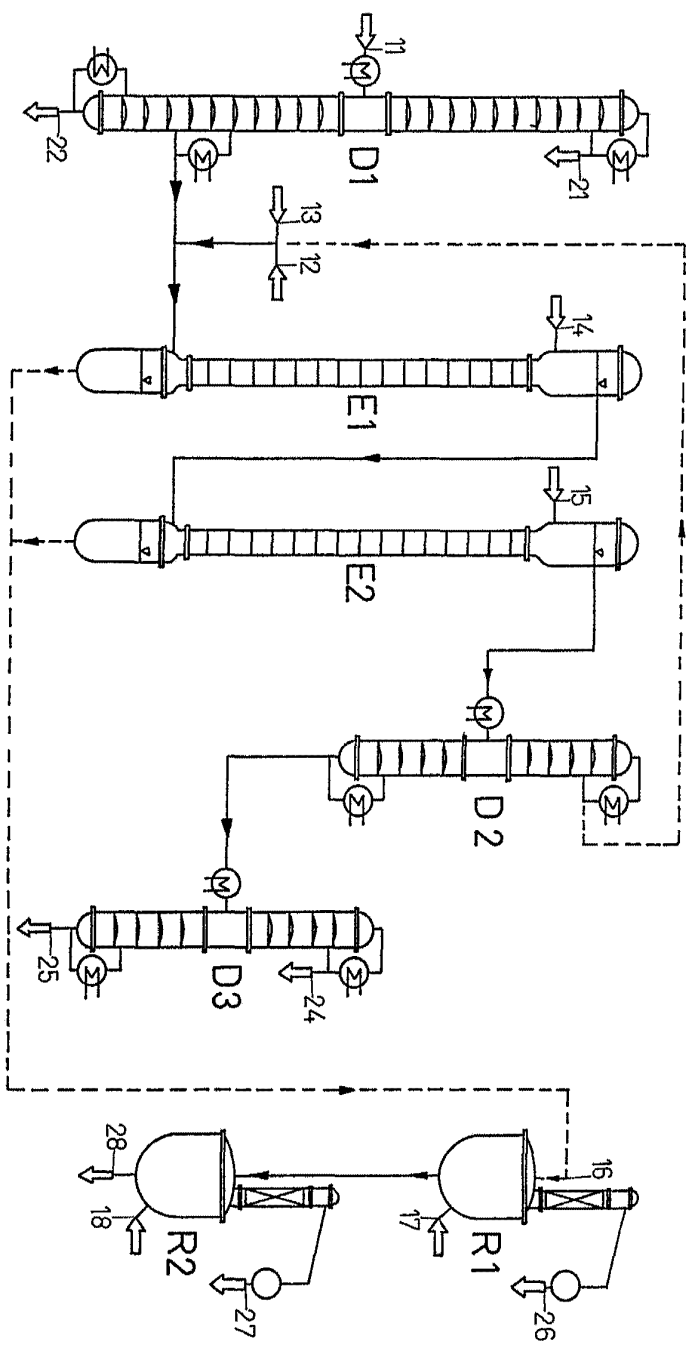
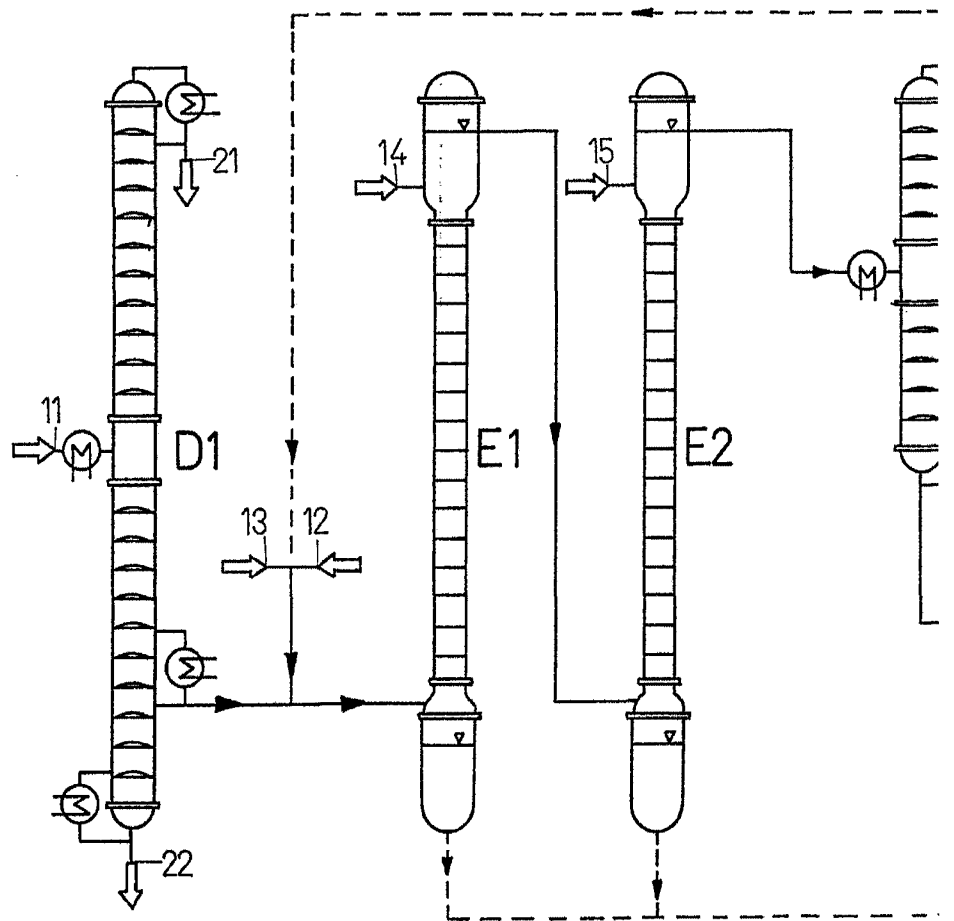
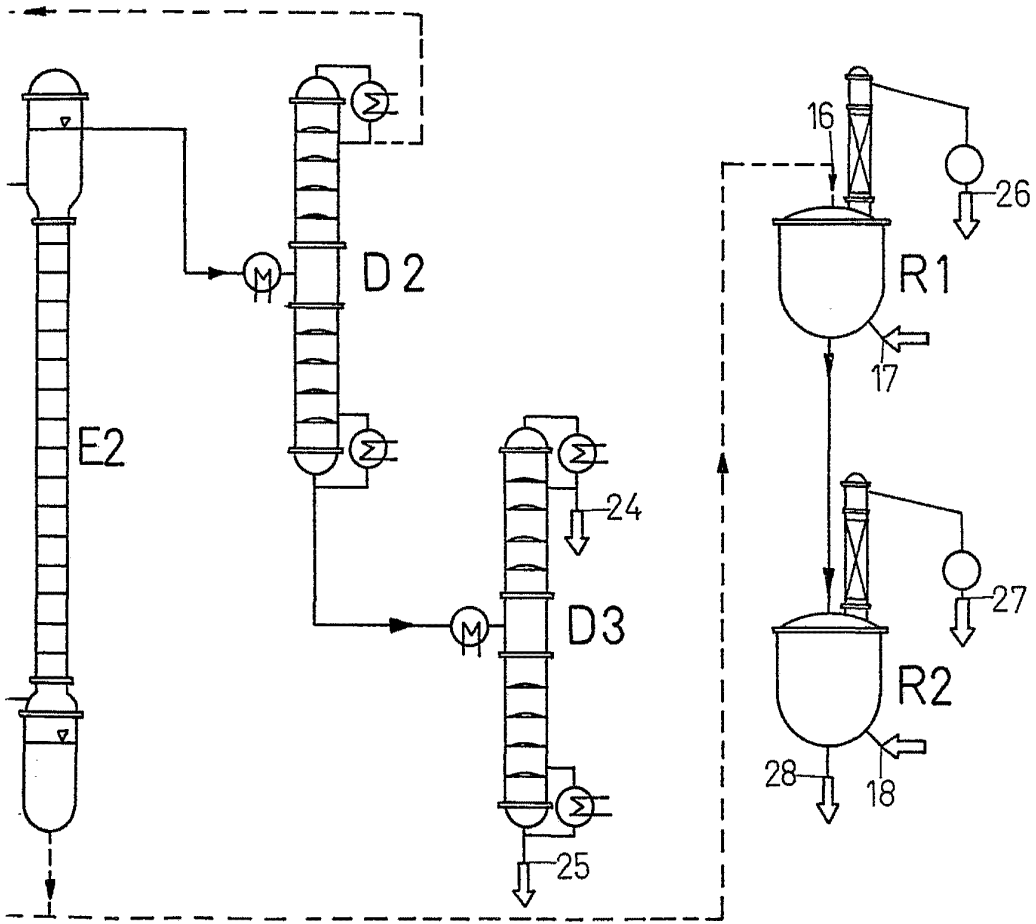


Figure 1. Schematic

Revised, 23 April 1971  
G.M.H.  
P.P.  
*[Signature]*



Escala variable



Madrid, 23 April 1976  
SANCHEZ DE VIZCARRA  
P.P.