

AÑO 1957

Expediente núm.

238549



# 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

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en 30 Algonquin Road, Des

PLAINE, Illinois, Estados Unidos de América.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA PROPORCIONAR UN MICROCARBURO  
"NAFTALINICO"

Nº 4413

Agente Sr. ELZABURU

23 NOV. 1957

P - 16.398

Case 844



1957

238549

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 UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR UN HIDROCARBURO NAFTALÉNICO".

5            Esta invención se refiere a un procedimiento para recuperar un hidrocarburo naftalénico (hidrocarburo aromático bicíclico) a partir de una mezcla que contiene dicho compuesto e hidrocarburos bencénicos y que puede contener también hidrocarburos de las clases de las parafinas, naftenos y olefinas. Más específicamente, esta invención se refiere a un procedimiento para obtener un extracto que contiene naftaleno y uno o más de sus homólogos a partir de una mezcla de hidrocarburos del tipo antes mencionado, por una extracción en fase líquido-líquido de la mezcla de hidrocarburos con un disolvente para el componente naftaleno de esta mezcla y recuperación de los diferentes hidrocarburos naftalénicos en una forma prácti-

10



238549

camente pura a partir del extracto.

El procedimiento de acuerdo con esta invención comprende poner en contacto una mezcla hidrocarbonada que contenga un hidrocarburo naftalénico e hidrocarburos bencénicos, en contracorriente, en una primera etapa de contacto, con una solución acuosa de un disolvente en el cual el hidrocarburo naftalénico es soluble selectivamente y escogido entre el grupo constituido por alcoholes alifáticos que contienen hasta 10 átomos de carbono, alquilenoglicoles, polialquilenoglicoles y éteres de los mencionados alcoholes y glicoles, a una temperatura comprendida entre 93 y 232° C. y a una presión a la cual la mezcla de hidrocarburo y disolvente se mantiene prácticamente en fase líquida, formando así una fase extracto que contiene disuelto en ella prácticamente la totalidad del contenido de hidrocarburo naftalénico de dicha mezcla hidrocarbonada, poner en contacto en contracorriente dicha fase extracto en una segunda etapa de contacto con una fracción de hidrocarburo parafínico líquida que hierve por debajo del punto de ebullición del hidrocarburo naftalénico que se quiere recuperar, y desplazar los hidrocarburos bencénicos de la mencionada fase extracto por el citado hidrocarburo parafínico, retirar el disolvente rico que ha estado así en contacto, de la citada segunda etapa de contacto y arrastrar después un extracto hidrocarbonado del mencionado disolvente rico, recuperar por separado disolvente pobre y el citado extracto hidrocarbonado, retornar el mencionado disolvente pobre a la primera etapa de contacto citada, y separar un hidrocarburo naftalénico del mencionado extracto hidrocarbonado.

En un aspecto más específico de esta invención, se separan y recuperan naftaleno y metilnaftaleno sometiendo una fracción de hidrocarburo de petróleo que hierve prácticamente entre los



238549

límites de 204 y 260° C. y que contiene estos hidrocarburos naftalénicos, a un contacto en contracorriente en la primera etapa de contacto, con una solución acuosa de dietilenoglicol que contiene entre 0,5 y 10 %, preferiblemente no más de 5 %, aproximadamente, en peso, de agua, a una temperatura desde unos 163° C. a unos 204° C. y a una presión suficiente para mantener dicha fracción y dicha solución prácticamente en fase líquida, formando así una fase extracto que contiene dichos naftaleno y metilnaftaleno disueltos en ella, poner en contacto en contracorriente dicha fase extracto en la segunda etapa de contacto con una fracción de reflujo que comprende un hidrocarburo parafínico normalmente líquido, que tiene un punto de ebullición menor que el naftaleno, retirar de la mencionada segunda etapa de contacto una fracción de disolvente rico a partir del cual se han desalojado los hidrocarburos no-aromáticos y los alquilbencénicos que hierven entre los límites de ebullición de dicha fracción hidrocarbonada de petróleo, con hidrocarburo parafínico de la mencionada fracción de reflujo, reducir la presión sobre dicha fracción de disolvente rico en condiciones prácticamente isotérmicas, separar así un residuo de disolvente rico y una primera fracción de vapor que comprende el mencionado hidrocarburo parafínico, reciclar la citada primera fracción a la mencionada segunda etapa de contacto por lo menos como una porción de dicha fracción de reflujo, destilar fraccionadamente una fracción de hidrocarburo naftalénico a partir del mencionado residuo de disolvente rico, retornar el disolvente pobre resultante a la primera etapa de contacto, destilar después fraccionadamente dicha fracción de hidrocarburo naftalénico y separar así naftaleno de metilnaftaleno.

Otros aspectos de la presente invención y características



238549

específicas del presente procedimiento se señalarán con mayor detalle en la descripción más amplia de la invención que se hace a continuación.

5 Es sabido ya que los hidrocarburos aromáticos, incluyendo los aromáticos policíclicos, pueden extraerse a partir de fracciones hidrocarbonadas que los contengan en mezcla con hidrocarburos parafínicos, olefínicos y/o nafténicos, disolviendo los hidrocarburos aromáticos en un disolvente, tal como un alcohol o glicol. Sin embargo, se ha comprobado también que la fracción  
10 de disolvente rica formada por contacto de la fracción de carga hidrocarbonada con el disolvente no cede fácilmente su soluto aromático por los métodos de destilación sencillos, excepto a temperaturas relativamente altas. A tales temperaturas, el carácter del disolvente cambia rápidamente y tiende a convertirse  
15 en francamente ácido (probablemente a causa de la adsorción de oxígeno y/o del desplazamiento de átomos de oxígeno en la composición molecular del disolvente alcohol o glicol a partir de hidroxilo y/o de otro oxígeno a los grupos carboxilo) y también tiene tendencia a contaminarse con subproductos resinosos y alquitranosos. Los contaminantes ácidos son muy corrosivos a  
20 las altas temperaturas que se utilizan en las operaciones de extracción y/o arrastre y las resinas y alquitranes se precipitan sobre el equipo, exigiendo frecuentes interrupciones en el proceso para eliminar los depósitos resultantes. Por tanto, en  
25 efecto, el uso de los alcoholes altamente eficaces, alquilenoglicoles y polialquilenoglicoles como disolventes, para la extracción de aromáticos policíclicos que son recuperables a partir de la fracción disolvente rica formada en el extractor únicamente a temperaturas relativamente altas, se hace ineficaz a  
30 causa de la tendencia del disolvente a experimentar alteración



2385493 NOV. 1957

convirtiéndose en dichos sub-productos ácidos, resinosos y al-  
quitranosos a las altas temperaturas requeridas. El empleo de  
tales disolventes, por consiguiente, ha sido impracticable has-  
ta ahora en la recuperación de hidrocarburos naftalénicos, a  
5 causa del problema constante y periódico de la limpieza de los  
aparatos en los que se efectúa la extracción y del reempla-  
zamiento de partes vitales del equipo corroído por los ácidos  
desarrollados en el disolvente. A medida que aumenta el peso  
molecular y el punto de ebullición del extracto aromático, cre-  
ce la temperatura requerida para la operación, de modo análogo,  
10 y también aumenta el deterioro del disolvente pasando a subpro-  
ductos ácidos. Por consiguiente, en el procedimiento de esta  
invención, se ha tenido en cuenta mantener una protección de  
gas inerte sobre la superficie del glicol donde este último es-  
taría normalmente en contacto con el oxígeno atmosférico. De  
15 esta manera el oxígeno queda excluido del contacto con el gli-  
col y la alteración del disolvente pasando a subproductos áci-  
dos, la corrosión de las partes del aparato que entran en con-  
tacto con el disolvente, y la formación de depósitos de mate-  
riales resinosos y alquitranosos en los re-hervidores de disol-  
20 vente y en el equipo de redestilación se eliminan.

Otra característica de la presente invención que utiliza  
disolventes alcohólicos y glicólicos factible para la extrac-  
ción del naftaleno y sus homólogos a las altas temperaturas re-  
25 queridas para dichas extracciones con disolventes, es la in-  
troducción de la fracción hidrocarbonada parafínica, ligera,  
que tenga un punto de ebullición inferior al del extracto naf-  
talénico, en la zona de extracción, en un punto crítico, es de-  
cir, justamente antes de que el disolvente rico se retire de la  
30 zona de extracción. A las temperaturas de extracción requeridas,



238549

o sea, las temperaturas de 93° C. y mayores, la fracción disolvente rica, que se forma en la zona de extracción y contiene naftalenos disueltos, tiene una solubilidad tan aumentada para otros hidrocarburos (incluyendo los hidrocarburos de tipo normalmente refinado, que en ausencia del soluto naftaleno serían sustancialmente insolubles, en disolventes alcohólicos y glicólicos) que la totalidad de la carga hidrocarbonada se hace soluble en la porción inferior de la columna de extracción, haciendo así imposible - en ausencia de la fracción hidrocarbonada parafínica ligera la separación deseada del naftaleno y sus homólogos, de otros tipos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que acompañan a estos naftalenos en la carga hidrocarbonada. Sin embargo, en el presente procedimiento, la introducción de la fracción de reflujo que comprende hidrocarburo parafínico ligero en el contacto en contracorriente con el disolvente rico o con la fracción de fase extracto, proporciona una fase separada y distinta de refinado capaz de extraer no solamente los constituyentes no aromáticos de la carga, sino también los hidrocarburos bencénicos a partir de la fracción disolvente rica en la porción inferior de la zona de extracción, y mantener así una fase hidrocarbonada líquida separada en la cual los hidrocarburos refinados disueltos en el disolvente rico pueden difundir, y que puede separarse como fase líquida aparte por la cabecera de la columna de extracción.

La característica del punto de ebullición del reflujo parafínico ligero permite destilar fácilmente los hidrocarburos naftalénicos del extracto naftalénico recuperado en la zona de arrastre y permite también destilarle como cabecera ligera a partir del disolvente rico en la zona de arrastre, sin vaporización apreciable del soluto de naftaleno con él. Las parafi-



238549

o sea, las temperaturas de 93° C. y mayores, la fracción disolvente rica, que se forma en la zona de extracción y contiene naftalenos disueltos, tiene una solubilidad tan aumentada para otros hidrocarburos (incluyendo los hidrocarburos de tipo normalmente refinado, que en ausencia del soluto naftaleno serían sustancialmente insolubles, en disolventes alcohólicos y glicólicos) que la totalidad de la carga hidrocarbonada se hace soluble en la porción inferior de la columna de extracción, haciendo así imposible - en ausencia de la fracción hidrocarbonada parafínica ligera la separación deseada del naftaleno y sus homólogos, de otros tipos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que acompañan a estos naftalenos en la carga hidrocarbonada, Sin embargo, en el presente procedimiento, la introducción de la fracción de reflujo que comprende hidrocarburo parafínico ligero en el contacto en contracorriente con el disolvente rico o con la fracción de fase extracto, proporciona una fase separada y distinta de refinado capaz de extraer no solamente los constituyentes no aromáticos de la carga, sino también los hidrocarburos bencénicos a partir de la fracción disolvente rica en la porción inferior de la zona de extracción, y mantener así una fase hidrocarbonada líquida separada en la cual los hidrocarburos refinados disueltos en el disolvente rico pueden difundir, y que puede separarse como fase líquida aparte por la cabecera de la columna de extracción.

La característica del punto de ebullición del reflujo parafínico ligero permite destilar fácilmente los hidrocarburos naftalénicos del extracto naftalénico recuperado en la zona de arrastre y permite también destilarle como cabecera ligera a partir del disolvente rico en la zona de arrastre, sin vaporización apreciable del soluto de naftaleno con él. Las parafi-

238549



1957

nas ligeras preferidas que comprenden por lo menos una porción de la fracción de reflujo cargada en el extractor, son las parafinas que hierven entre unos 62 y unos 83° C. por debajo del punto de ebullición del naftaleno. Una de las parafinas preferidas para este uso es una de las comprendidas entre C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub>, o una mezcla de las mismas, tal como una fracción parafínica de petróleo. En el presente procedimiento, el vapor ligero destilado de la fracción disolvente rica en la zona de arrastre es rico en las parafinas ligeras presentes en el disolvente rico separado de la segunda fase de contacto. Este vapor ligero, que contiene también algo de componente naftaleno de la fracción disolvente rica, constituye una fuente importante de la fracción de reflujo parafina ligera reciclada a la zona de extracción.

Otra característica ventajosa del presente procedimiento reside en mantener la presencia de parafina ligera en la vasija receptora de producto naftalénico unida a la columna de arrastre. El naftaleno y sus homólogos tienen un punto de fusión relativamente elevado y normalmente tenderían a cristalizar en el colector de extracto cuando destilan del disolvente rico. Estos naftalenos tienen también mayor densidad que el agua y, por tanto, ordinariamente formarían una fase sólida, inferior, en el colector de extracto, por debajo de la capa acuosa destilada con los naftalenos a partir del disolvente rico. Manteniendo el diluyente parafínico líquido ligero en todo momento en la vasija colectora de extracto en cantidad suficiente para disolver por completo los naftalenos, se evita la cristalización de los naftalenos y su densidad se reduce por debajo de la del agua, de manera que el destilado acuoso está presente en el colector en todo momento como capa inferior. Esto facilita la separación



23  
238549

de los naftalenos y de la fase acuosa de la vasija colectoras de extracto. La parafina ligera se destila luego con facilidad del extracto naftalénico con producción de un residuo constituido por un producto de naftaleno prácticamente puro.

5 Otra ventaja característica del presente procedimiento es el empleo de una solución del disolvente orgánico seleccionado en una proporción limitada de agua que ajusta las relaciones de selectividad y solubilidad del disolvente a los componentes naftalénicos, así como a los componentes no-aromáticos  
10 de la carga hidrocarbonada, de tal manera que permite límites económicamente factibles de las relaciones de disolvente a alimentación, y que hace posible la recuperación de un producto de naftaleno y metil naftaleno en forma de un extracto de pureza 100 % prácticamente. Al mismo tiempo, el contenido de agua  
15 del disolvente está comprendido dentro de límites que reducen el punto de ebullición del disolvente orgánico por debajo del punto de descomposición del disolvente y, a pesar de ello, mantienen su selectividad y poder disolvente en un alto nivel.

Mezclas hidrocarbonadas utilizables como alimentación en  
20 el proceso de esta invención son generalmente aquellas que contienen cualquier proporción recuperable de naftaleno, metilnaftaleno, u homólogos elevados de naftaleno (a los que denominaremos aquí globalmente "hidrocarburos naftalénicos) en mezcla con hidrocarburos bencénicos y cualquier otro hidrocarburo de estructura  
25 parafínica u olefínica. Estas mezclas pueden ser recuperadas a partir de petróleo o de los productos de conversión del mismo. Las fracciones utilizadas como carga hierven por lo menos, por encima de unos 149° C. y preferiblemente, sus puntos de ebullición están comprendidos entre 204 y 260° C. Este último  
30 mo límite de ebullición incluye los productos más específicamen-



23  
238549

5 te deseados del presente procedimiento, incluyendo naftaleno, que tiene un punto de ebullición de unos 218° C., alfa-metilnaftaleno, con un punto de ebullición de unos 244,8° C. y beta-metilnaftaleno que hierve aproximadamente 241,1° C. También pueden utilizarse cargas de puntos de ebullición más altos que contienen los homólogos alquilados superiores de naftaleno, tales como los dimetilnaftaleno isómeros, etilnaftaleno y dietilnaftaleno, en el presente procedimiento como fuente del producto deseado. La alimentación puede contener uno o más naftalenos y/o sus homólogos, pero en la aplicación preferida del procedimiento, 10 la alimentación se fracciona previamente para separar una fracción que no contenga más de dos especies de hidrocarburos naftalénicos. Así, pues, una fracción que hierva entre unos 204° y unos 260° C., contiene naftaleno y los isómeros alfa- y beta-metilnaftaleno; un producto extracto separado a partir de dicha 15 alimentación puede destilarse fraccionalmente en las etapas finales del proceso para separar los distintos isómeros y homólogos con pureza prácticamente de 100 %. Las cargas que son particularmente adaptadas para el presente procedimiento se escogen entre las mezclas de hidrocarburos que existen en estado natural 20 o mezclas que contienen naftaleno, que son el producto de un proceso de conversión hidrocarbonada, o una fracción de dicho producto y a partir de las cuales los hidrocarburos naftalénicos son normalmente inseparables por destilación sencilla o fraccionada. Así, los productos de conversión del hidrorreformado 25 y de otros muchos procesos de refinación del petróleo, contienen hidrocarburos parafínicos olefínicos, aromáticos y nafténicos que tienen pesos moleculares comprendidos dentro de amplios límites, según los límites de ebullición de dicha fracción que, 30 cuando se destilan, dan mezclas azeotrópicas que contienen com-

23854<sup>2</sup>9

ponentes del mismo peso molecular u homólogos adyacentes. Como ejemplo de un problema de separación de esta índole, puede citarse la separación de naftaleno y los homólogos alfa- y beta- metilnaftaleno a partir de una fracción que hierve entre 204 y  
5 unos 260<sup>o</sup> C., conteniendo dicha fracción, además de los citados homólogos de naftaleno, hidrocarburos bencénicos que contienen un total de 5 a 7 átomos de carbono en las cadenas laterales alquílicas unidas al núcleo bencenoide, así como dodecano, varios  
10 dodecanos isómeros, tridecano e isómeros de tridecano y tetradecano, así como varios alquileclopentanos. Son particularmente preferidas como cargas para el presente procedimiento, las fracciones hidrocarbonadas en las cuales los componentes no-aromáticos son exclusivamente de estructura parafínica y/o nafténica.

Los disolventes utilizados en el presente procedimiento se  
15 escogen entre los éteres y alcoholes mono y polivalentes. Estos compuestos se diferencian por su solubilidad selectiva para hidrocarburos naftalénicos y su estabilidad a las temperaturas requeridas en el presente procedimiento. Son alcoholes típicos representativos utilizables como disolventes para la extracción  
20 de hidrocarburos naftalénicos, los alcanos alifáticos que contienen de 1 a unos 10 átomos de carbono, siendo algunos pocos ejemplos típicos de ellos el propanol normal, butanol normal, alcohol amílico, ciclohexanol, heptanol normal, alcohol laurílico y los distintos isómeros de los mismos. Los compuestos re-  
25 feridos aquí como glicoles y utilizables como disolventes en el presente procedimiento abarcan los alcoholes polivalentes tales como etilenoglicol, propilenoglicol, trimetilenoglicol, butilenoglicol, amilenoglicol, glicerol, beta-metilglicerol, y particularmente los éteres de glicoles divalentes, a los que se de-  
30 nomina comúnmente polialquilenoglicoles, que comprenden, por



238549

ejemplo dietilenoglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), trietilenoglicol ( $\text{OH(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{H}$ ), tetraetilenoglicol ( $\text{HO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_4\text{H}$ ), dipropilenoglicol, tripropilenoglicol y éteres mixtos etilenoglicol-propilenoglicol. Otra clase de compuestos utilizables aquí como disolventes son los éteres alcoholes de los alcoholes mono y polivalentes y polialquilenoglicoles anteriormente citados, particularmente los metanol-, etanol- y butanol-éteres de mono- y dietilenoglicol, conocidos comercialmente con el nombre de derivados "carbítóles" y "cellosolve" de estos glicoles. Estos materiales son miscibles selectivamente con hidrocarburos aromáticos relacionados con los hidrocarburos de cadena normal y nafténicos. La diferencia en la selectividad del disolvente para hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos saturados alifáticos o nafténicos, puede aumentarse incorporando en la composición disolvente ciertas cantidades limitadas de agua, por ejemplo, en una cantidad hasta de 20%, aproximadamente, y preferiblemente, hasta 10 % aproximadamente en peso, de la composición disolvente, para aumentar la selectividad entre hidrocarburos aromáticos bicíclicos e hidrocarburos no-aromáticos. El poder disolvente puede también variarse mezclando los anteriores alcoholes, éteres y glicoles en una composición disolvente, por ejemplo, mezclando dietilenoglicol con dipropilenoglicol para aumentar el poder disolvente de la composición para las mezclas hidrocarbonadas, sin disminuir seriamente su selectividad para los hidrocarburos naftalénicos, aumentando la cantidad de hidrocarburos disuelta por la composición disolvente, al aumentar la proporción del glicol que contiene los grupos alquilenos más largos. Son composiciones disolventes particularmente preferidas para el funcionamiento del presente proceso, aquellas que contienen entre 1 % y 30 %, aproximadamente, en peso, de dipropilenoglicol, entre 2 % y 5 %,



23

238549

aproximadamente, en peso, de agua y el resto dietilenglicol o trietilenglicol. Otra composición disolvente también preferida para uso en el presente procedimiento es la composición constituida por dietileno o trietilenglicol que contiene entre 5 0,5 % y 10 %, aproximadamente, en peso, de agua.

La relación entre solubilidad, volatilidad y selectividad de varios hidrocarburos aromáticos presentes en una carga típica utilizable en el presente procedimiento, por ejemplo, una fracción que hierva entre unos 204 y unos 260° C., obtenida 10 por el hidrorreformado de una fracción de nafta de petróleo, basada en una composición disolvente que contenga 98,2 % de dietilenglicol y 1,8 % de agua, se ilustra por los datos que se dan en la siguiente tabla. Estos datos se basan en una temperatura de extracción de 191° C. y un contenido de 20 %, aproxima- 15 damente, de naftaleno y 26 % aproximadamente de alfa- y beta-metilnaftalenos, en peso, de la fracción hidrocarbonada hidrorreformada que se utiliza como alimentación típica. Estos datos son simplemente ejemplos de condiciones típicas; las relaciones de volatilidad y poder disolvente para los hidrocarburos aromá- 20 ticos indicados están comprendidos dentro de los mismos límites para otros disolventes de glicol y las diferencias relativas en estas propiedades son del mismo orden de magnitud, independientemente de la identidad del glicol o de las condiciones de extracción.



238549

Tabla I

Extracción de mezcla hidrocarbonada con límites de ebullición entre 204 y 260°C. con dietilenoglicol que contenga 1,8% de agua a 191°C.

Componente hidrocarbonado que se quiere extraer	Punto de ebullición normal ° C.	Volatilidad relativa en ausencia de disolvente	Volatilidad relativa en presencia de disolvente	Solubilidad relativa en las condiciones de extracción
Naftaleno	218	1,000	1,000	1,000
Alfa-metilnaftaleno	244,8	0,605	0,720	0,869
Beta-metilnaftaleno	241,1	0,540	0,640	0,869
<b>Aromáticos monocíclicos</b>				
5 átomos de carbono en los grupos alquilo	213	1,150	2,49	0,190
6 átomos de carbono en los grupos alquilo	237	0,598	1,53	0,426
7 átomos de carbono en los grupos alquilo	263	0,312	0,93	0,367

Estos datos indican la posibilidad de un proceso de extracción con disolvente para separar naftaleno y metilnaftalenos a partir de una mezcla de hidrocarburos que los contenga así como los hidrocarburos aromáticos monocíclicos y polialquil monocíclicos de C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> y C<sub>13</sub>, y las parafinas alifáticas. Se observará por los datos anteriores que, de todos los aromáticos presentes en la nafta de petróleo, los naftalenos son los más solubles en el disolvente glicol, siendo, por término medio, más de dos veces solubles que los alquilbencenos que tienen puntos de ebullición dentro de los mismos límites que los naftalenos. Esta relación de solubilidad permite una recuperación

23 N



238549

prácticamente completa de los naftalenos indicados por el presente procedimiento, en forma prácticamente pura, libres de impurezas aromáticas monocíclicas. El efecto de la volatilidad relativamente menor de los hidrocarburos naftalénicos en presencia del disolvente, en comparación con los aromáticos monocíclicos, es permitir la vaporización completa de todos los aromáticos monocíclicos todavía presentes en la fracción disolvente rica que es suministrada desde la columna de extracción a la zona de arrastre, de manera que por la parte superior del arrastrador de disolvente rico, se retira una primera fracción de vapor que es relativamente más rica en dichos aromáticos monocíclicos (siendo estos los aromáticos de punto de ebullición más bajo en presencia del disolvente de todos los aromáticos disueltos en el disolvente rico) y se continúa el arrastre de disolvente rico hasta que dicho disolvente rico está libre de monocíclicos y posteriormente se vaporizan los naftalenos restantes en un elevado estado de pureza pasando a una fracción secundaria de arrastrador separada. Todos los naftalenos eliminados del disolvente rico a la fracción de cabecera de vapor del arrastrador se recuperan de la misma cuando el vapor de cabecera se recicla como fracción de reflujo a la parte inferior de la zona de extracción. Los naftalenos así refluídos a la zona de extracción y puestos en contacto con la fracción disolvente rica justamente antes de la eliminación de esta última de la zona de extracción a la zona de arrastre, contribuyen también al desplazamiento de hidrocarburos no aromáticos y monocíclicos alquilaromáticos de tipo refinado a partir del disolvente rico a una fracción refinada, gracias a la solubilidad selectiva de dichos naftalenos en el disolvente.

El presente procedimiento se ilustra y describe además con referencia al diagrama que se adjunta.



238549

El esquema del proceso del diagrama que se acompaña tiende a una extracción combinada con disolvente, arrastre de disolvente rico y fraccionamiento de extracto utilizando un disolvente acuoso de alquileno o polialquilenoglicol en una extracción con  
5 disolvente en contracorriente en la que una fracción de reflujo que comprende una parafina relativamente volátil, se utiliza para desplazar los componentes de refinado de alimentación, incluyendo alquilbencenos, a partir de la fracción de disolvente rica formada en la vasija de extracción. La alimentación, caracteri-  
10 zada anteriormente, se carga en el esquema del proceso a través de la tubería 1, en cantidades controladas por la válvula 2, y se traslada por medio de la bomba 3, a un cambiador 4, donde la fracción hidrocarbonada se calienta a la temperatura de extracción deseada, generalmente a una temperatura comprendida entre  
15 93 y 232° C., preferiblemente a una temperatura comprendida entre unos 149° y unos 204° C. La alimentación calentada se carga a una presión suficiente para mantener la alimentación en fase prácticamente líquida, generalmente no sustancialmente en exceso de unas 20,4 atmósferas y preferiblemente a una presión compren-  
20 dida entre unas 0,7 y unas 10,2 atmósferas, a través de la tubería 5 a una zona de extracción disolvente líquido-líquido, en contracorriente, señalada como extractor 6; la alimentación se introduce en un punto de la vasija de extracción entre la tube-  
25 ría de salida del refinado en el extremo superior de la columna y la tubería de salida de disolvente rico en la parte inferior de la columna, preferiblemente en la porción media o plano medio de la columna. La vasija de extracción 6 puede ser de cualquier tipo adecuado para obtener contacto en contracorriente entre la fase disolvente pobre, relativamente más densa, introducida por  
30 la parte superior de la columna, y la fase hidrocarbonada líquida



238549

da, relativamente menos densa, introducida en la columna por debajo de la entrada del disolvente. Según esto, la fase hidrocarbonada sube en relación de flujo en contracorriente a través de la fase disolvente más densa que fluye en sentido descendente por la columna. El disolvente, que es un alquilenoglicol que contiene entre 0,5 % y 20 %, aproximadamente, en peso de agua, se carga a una temperatura comprendida entre los límites de 93° y 260° C., preferiblemente a una temperatura comprendida entre unos 160° y unos 204° C., en el extractor 6, desde la tubería 7, a través de la cual se retorna una fracción disolvente pobre del arrastrador de extracto a aproximadamente la misma temperatura del re-hervidor del arrastrador a la zona de extracción. El disolvente introducido inicialmente en el flujo del proceso y todas las cantidades adicionales requeridas para compensar las pérdidas de disolvente, se cargan en la tubería 7, a través de la tubería 8, en cantidades controladas por la válvula 9. A medida que desciende la fase líquida disolvente a través de la fracción ascendente de hidrocarburos introducida por la tubería, 5, extrae selectivamente de la fracción hidrocarbonada, prácticamente la totalidad de los componentes aromáticos presentes en la alimentación. Así, pues, a medida que la fase hidrocarbonada asciende a través de la columna, se va haciendo progresivamente más pobre en componentes aromáticos bicíclicos, aunque más rica en alquilbencenos disueltos de modo menos preferente; el residuo hidrocarbonado último que se retira por la parte superior de la zona de extracción a través de la tubería 10, y al que se denomina aquí "refinado", está constituido casi exclusivamente por hidrocarburos no aromáticos y alquilbencénicos presentes en la alimentación inicial e introducidos por medio de la fracción de reflujo.



238549

Aunque el disolvente glicol extrae selectivamente los hidrocarburos naftalénicos de la alimentación, el disolvente, no obstante, disuelve también una cierta cantidad limitada de los alquilbencenos y los constituyentes, no-aromáticos, parafínicos olefínicos y/o nafténicos de la alimentación. Si esta cantidad de componentes refinados no se eliminase del soluto, sería suficiente para contaminar el producto final con una impureza (desde el punto de vista de ser un contaminante de los naftalenos apetecidos) que hierve a aproximadamente la misma temperatura que los naftalenos que se desean. Para los fines de eliminar esta pequeña cantidad de impureza en la fracción disolvente rica, anterior a la operación de arrastre, una fracción de reflujo que circula en contracorriente, que comprende parafinas relativamente volátiles, se pone en contacto con la fracción disolvente rica, con el fin de desplazar las impurezas de tipo refinado del disolvente rico, con parafinas, que pueden separarse posteriormente con facilidad a partir del disolvente rico y/o el extracto aromático, como fracción separada y distinta. Como se ha indicado arriba, la fracción de reflujo comprende uno o más hidrocarburos parafínicos (tal como una fracción ligera de una gasolina parafínica que hierve por debajo del punto de ebullición inicial de la alimentación. Por ejemplo, cuando se utiliza una alimentación que hierve entre unos 204° y unos 260° C., una parafina de reflujo adecuada puede hervir entre unos 6° y unos 83° C., por debajo del punto de ebullición inicial de la alimentación; preferiblemente, hierve a una temperatura comprendida entre unos 28° y unos 83° C. por debajo del punto de ebullición inicial de la alimentación. Esta parafina de reflujo puede estar constituida por una mezcla de octanos, o por la fracción octano-decano de una gasolina saturada, o por un nafteno, tal como metilciclohexa-



231  
238549

no o dimetilciclohexano. La fracción de reflujo está constituida principalmente por el vapor ligero de cabecera procedente de la columna de arrastre de disolvente rico y se introduce por la parte inferior de la zona de extracción 6 y entra en contacto allí con el disolvente rico, justamente antes de la eliminación de este último por el fondo de la zona 6; el hidrocarburo de reflujo circula luego en sentido ascendente en contracorriente con el disolvente rico descendente, en la zona de extracción 6, y la porción en exceso con respecto a la que reemplaza al soluto refinado de alimentación del disolvente rico, se junta con el refinado que sale de la columna de extracción por la tubería 10. En el contacto en contracorriente entre las fracciones de reflujo y de disolvente rico, los alquilbencenos de tipo refinado y los no aromáticos que hierven, aproximadamente, a la misma temperatura que el producto aromático bicíclico deseado, son desalojados del disolvente rico y su puesto es ocupado por el hidrocarburo de reflujo. En el esquema de procedimiento ilustrado en el dibujo, el hidrocarburo de reflujo se carga desde la tubería 13 al extractor 6 por la tubería 11, en cantidades controladas por la válvula 12. Todo hidrocarburo de reflujo adicional necesario para reemplazar las pérdidas y para abastecer la carga inicial de reflujo, se introduce en la tubería 13 a través de la tubería 14, en cantidades controladas por la válvula 15.

La fracción de reflujo cargada en la columna 6 a través de la tubería 11, está compuesta principalmente por el vapor ligero de cabecera del arrastrador de disolvente rico, y también el componente parafínico ligero recuperado a partir de la fracción refinada de la columna 6. Como consecuencia del reciclado de la cabecera del arrastrador, esta fracción contiene, además de las parafinas ligeras, una proporción sustancial de los aro-

238549



máticos más volátiles extraídos de la alimentación. Estos aromáticos se redisuelven en el disolvente en la columna 6, Los componentes parafínicos ligeros del reflujo, que están en exceso con relación a la cantidad necesaria para desalojar el soluto refinado de la alimentación del disolvente rico, y que son separados en el refinado por la parte superior de la vasija de extracción a través de la tubería 10, se separan convenientemente y se recuperan a partir de la fracción de refinado para reciclarlos al proceso. Estas parafinas se separan convenientemente destilándolas fraccionadamente de la fracción refinada, aunque pueden emplearse también otros métodos de separación. Para destilar fraccionadamente el refinado, se conduce esta última fracción por medio de la bomba 16 a través de la tubería 10, en cantidades controladas por la válvula 17 en la tubería 18, a través del calentador 19 y la tubería 20, a un destilador de refinado 21, que tiene generalmente la forma de una columna convenientemente rellena o de platos de burbuja. El refinado se calienta a una temperatura por encima del punto de ebullición del componente de reflujo en el calentador 19 y se somete a una destilación "relámpago" (flash) al entrar en la columna 21; los vapores sometidos a la destilación relámpago se retiran por la cabecera a través de la tubería 22 y se licuan en el condensador 23. La fracción de condensado se retira del condensador 23 a través de la tubería 24 y la válvula 25, y se recoge en el depósito 26. Una porción del condensado líquido que comprende el hidrocarburo de reflujo parafínico ligero que se busca, se recicla a la parte superior de la columna de fraccionamiento 21; esta porción se retira del colector 26 a través de la tubería 27, se desvía a la tubería 28 en cantidades controladas por la válvula 29, y se descarga por medio de la bomba 30 a través de la tubería 31 sobre un plato superior de la columna 21. La porción restante del condensado



238549

en el depósito 26, se descarga en cantidades controladas, determinadas por la válvula 32, sobre la tubería de reciclado de reflujo parafínico ligero 11. Los fondos o residuos de punto de ebullición alto del refinado se hierven nuevamente retirando del fondo de la columna de destilación 21 a través de la tubería 33 y se hacen circular por el calentador del re-hervidor 34, y esta porción vaporizada resultante de los fondos se vuelve a la columna 21 a través de la tubería 35. El residuo refinado que comprende la porción no extraída de alquilbencenos y parafínicos de la alimentación, se retira del re-hervidor 34 a través de la tubería 36 y la válvula 37 para descargarla de la corriente del proceso.

La fracción de disolvente rico formada en la vasija de extracción 6 y de la cual se han desplazado los componentes refinados de alimentación, por contacto en contracorriente con el reflujo que contiene parafinas ligeras, en la porción inferior de la vasija de extracción 6, se retira de la columna 6 por la tubería 38, en cantidades controladas por la válvula 39 y se trasladada por medio de la bomba 40 a la tubería 41 que conduce el disolvente rico a la sección de destilación "relámpago" (flash), de la parte superior, de la zona de arrastre de extracto 42. La zona 42 tiene la forma de una columna de destilación que tiene una sección de destilación relámpago en la parte superior, y una sección de destilación fraccionada en la parte inferior. Las dos secciones están divididas por una cubeta, "lado con lado", cerrada en la parte superior de la columna de la sección de destilación inferior, como se ilustra por la cubeta interior 43 en la columna 42. La presión mantenida en la sección de destilación relámpago encima de la cubeta 43 es algo menor que la presión sobre la fracción de disolvente rico que fluye a la vasija de arrastre 42, de tal manera que al entrar en la columna 42 sobre

23  
238549



la cubeta 43, los componentes del soluto más volátiles del disolvente rico, es decir, los componentes parafínicos ligeros, destilan inmediatamente del disolvente rico, debido al contenido de calor sensible del disolvente rico, proporcionando así un arrastre prácticamente isotérmico del soluto a partir del disolvente rico. También están presentes en los vapores ligeros, a causa de sus presiones de vapor importantes (aunque sustancialmente menores) a la temperatura del disolvente rico, vapor de agua, prácticamente la totalidad de los componentes aromáticos monocíclicos del extracto, una proporción menor de los componentes naftalénicos extraídos por el disolvente y una proporción todavía menor del componente disolvente que tiene la presión de vapor más baja. Esta relación en las volatilidades de los componentes hidrocarbonados del soluto se indica en los datos de la tabla I. Estos datos muestran que los alquilbencenos, por término medio, son los componentes más fácilmente vaporizados del disolvente rico. El naftaleno, que es el aromático bicíclico más volátil en presencia del disolvente, constituye también una proporción sustancial del vapor de cabecera procedente del arrastrador 42, y los metilnaftaleno isómeros constituyen el componente menos predominante. Por consiguiente, es evidente que la totalidad de los aromáticos monocíclicos presentes en el disolvente rico se vaporizará del mismo antes de cualquier vaporización sustancial de los naftalenos o, por lo menos, constituirá una porción preponderante del componente hidrocarbonado aromático de los vapores de cabecera. Estos vapores se retiran de la columna 42 a través de la tubería 44, y pasan por la válvula 45 al condensador 46, donde se condensan en un condensado líquido que es trasladado por la tubería 47 al depósito 48. La fase de máxima densidad, que comprende disolvente acuoso, se deposita de una capa hidrocarbonada superior en la

238549



vasija 48. La porción no vaporizada de la fracción disolvente rica, que se acumula en la cubeta, "lado con lado" (contigua) 43, se retira de la sección de destilación relámpago primaria de la columna 42, a través de la tubería 49 y la válvula 50 y se descarga a una presión algo menor que la presión mantenida en la sección de "flashing" primaria de la columna 42 sobre el plato inferior de la columna 42; los vapores isotérmicamente liberados de la fracción disolvente rica a dicha presión menor, se eliminan de la zona de "flash" secundaria a través de la tubería 51 y la válvula 52, y se descargan en la tubería de vapor de cabecera 44. Los vapores "flash" secundarios recuperados de este modo desde la columna 42 comprenden las parafinas de reflujo restantes contenidas en el disolvente rico, vapor adicional desprendido del disolvente rico y una cantidad adicional de soluto aromático presente en la fracción disolvente rica. La sección "flash" secundaria puede cerrarse también a presión de la sección de destilación inferior de la columna para proporcionar múltiples zonas "flash", si se desea. En general, la disminución de presión de la zona de extracción a la sección "flash" primaria es preferiblemente una caída importante en la presión, por ejemplo, de un medio a dos tercios de la presión diferencial entre la presión de extracción y la presión de destilación en la columna 42, verificándose la caída de presión restante de una mitad a un tercio, en las secciones flash secundaria y subsiguientes, si se desea.

Los vapores "flash" secundarios se reúnen con los vapores flash primarios en la tubería 44 y se licúan en el condensador 46 con los vapores flash de cabecera primarios. Los hidrocarburos reunidos de las zonas flash primaria y secundaria, que se separan como capa superior en la vasija colectora 48, se trasladan como fracción de reflujo desde la vasija colectora 48 por la

238549



bomba 53 a través de la tubería 54 y la válvula 55 a la tubería 13. Como los aromáticos de esta fracción se re-disuelven en el disolvente rico por recirculación, como parte de la fracción de reflujo a la zona de extracción 6, podría resultar una acumulación gradual de aromáticos monocíclicos en el reciclado en cantidades excesivamente grandes de reciclado total. Para evitar esto, se retira continuamente una porción de esta fracción por la tubería 13 y del proceso a través de una tubería de sangrado 13a y válvula 13b, para separar aquella porción del extracto que representa los componentes alquilbenceno del reciclado de reflujo que se redisuelve en el disolvente rico.

La fase acuosa inferior que se acumula en la vasija colector 48 que contiene una pequeña proporción del componente disolvente de alcohol mono o polivalente vaporizado a partir de la fracción disolvente rica en las secciones de flash de la vasija de arrastre 42, se acumula en la rama de sedimentación 56 del colector 48 en forma de una capa líquida densa y se drena continuamente de la misma a través de la tubería 57 y la válvula 58 a la tubería 59 para reconstituir el componente acuoso de la composición disolvente antes de reciclar el disolvente pobre a la vasija de extracción 6 y proporcionar vapor de arrastre en la sección de re-ebullición de la columna 42. Todo el agua adicional necesaria para el reemplazamiento del agua perdida y para reconstituir la composición de disolvente pobre a su contenido de agua deseado, puede introducirse en la corriente del proceso a través de la tubería 60 en cantidades controladas por la válvula 61. El agua añadida así al disolvente se introduce, convenientemente, en la sección de re-ebullición de la columna 42 en la parte inferior de la columna, produciendo así el agua vapor en el re-hervidor 62 que se carga en la porción inferior de la

238549



columna 42 como agente de arrastre para eliminar los últimos vestigios de soluto aromático del residuo de disolvente rico en la porción inferior de la columna.

5 La fracción disolvente rica, a medida que desciende por la sección de destilación del arrastrador 42, se arrastra progresivamente por medio del vapor introducido a la sección de re-ebullición de la columna para eliminar de modo prácticamente completo los componentes no-aromáticos y alquilbenceno del soluto hidrocarbonado del disolvente rico, retirándose estos componentes hidrocarbonados junto con el vapor de arrastre y disolvente orgánico vaporizado (por ejemplo glicol), a través de la tubería 51. Una fracción secundaria de punto de ebullición más alto que comprende los productos de naftaleno deseados, se retira de la columna 42, junto con vapor de arrastre y disolvente vaporizado, a través de la tubería 63 y se licúa en el condensador 64 para formar un condensado líquido que se drena por medio de la tubería 65 y a través de la válvula 66 al colector de fracción 67. La fase líquida se separa en el colector 67 en una fase hidrocarburo y en una fase de disolvente diluido, acuoso, que contiene una mayor proporción del componente disolvente glicol que la cabecera en el colector 48, debido a la temperatura sustancialmente mayor del vapor retirado de esta fracción lateral.

25 Excepto para la provisión especial aquí de un diluyente parafínico presente en el colector 67, los hidrocarburos destilados del disolvente rico y que se recogen en el colector 67, estarían constituidos exclusivamente por hidrocarburos naftalénicos y formarían una masa cristalina de sólido sobre el fondo del colector 67. Esta fase de hidrocarburo sólido ordinariamente sería difícil de manejar en presencia de la fase acuosa menos densa también presente en la vasija colectora. Por consiguiente, en el presente pro-

30

238549



cedimiento, se mantiene continuamente un diluyente hidrocarbónico parafínico volátil de baja densidad dentro del colector de hidrocarburo naftalénico 67 para disolver y diluir los naftalenos destilados; de esta manera los naftalenos se mantienen en solución en el diluyente parafínico como capa líquida, de manera que la densidad de la fase hidrocarburo se reduce por debajo del peso específico del agua y la fase hidrocarburo se mantiene como capa líquida superior en la vasija colectora. Para este fin, es preferible que la cantidad de parafina ligera, tal como la fracción de octano antes mencionada, mantenida en el interior de la vasija colectora, sea suficiente para proporcionar, por lo menos, 0,1 volúmenes de parafina ligera por volumen de destilado de hidrocarburo naftalénico y preferiblemente desde 1 a 10 volúmenes, aproximadamente de parafina ligera, por volumen de hidrocarburo naftalénico. El diluyente parafínico es suministrado a la vasija colectora 67 a través de la tubería 68. La capa acuosa inferior que se separa en el colector 67, se reúne en la rama de líquido denso 69 y se decanta preferiblemente de la misma por eliminación continua a través de la tubería 70 que conecta con la tubería 57 para reciclado a la sección de re-ebullición de la columna 42. La fase acuosa inferior del colector 67 contiene también todo el disolvente orgánico (tal como glicol) destilado a partir del disolvente rico en la fracción secundaria; reciclando la fase acuosa inferior a la columna 42, el agua retornada así no solamente proporciona vapor para arrastrar el soluto del disolvente rico sino que también el disolvente orgánico contenido es retornado al flujo del proceso para reciclado en el sistema.

La capa de naftaleno diluida que se acumula en el colector 67 se retira continuamente del mismo a través de la tubería 71 y la válvula 72 al fraccionador de extracto 73 para separar el ex-

238549



tracto naftalénico del diluyente de parafina ligera. El calor necesario para la vaporización del diluyente parafínico ligero es suministrado aquí por el re-hervidor 74, retirándose los fondos de la columna 73 del mismo a través de la tubería 75 y la válvula 76 al re-hervidor 74 desde donde los fondos calentados resultantes y el diluyente parafínico ligero se vuelven a la columna a través de la tubería 77 y la válvula 78 para nueva vaporización del diluyente parafínico del mismo. Los vapores de parafina ligera se sacan por la parte superior de la columna 73 a través de la tubería 79 y se licúan en el condensador 80; el condensado resultante se drena al colector 81 desde donde se traslada a través de la tubería 82 por medio de la bomba 83, en la tubería 68, y la válvula 84, para reciclado a la vasija colectora de extracto 67. Se observará así que el diluyente parafínico ligero que sirve para mantener el extracto naftalénico recogido en el colector 67 en fase líquida se suministra continuamente en un circuito cerrado.

Los fondos de la columna 73 que comprenden el extracto naftalénico a partir del cual se ha destilado el diluyente parafínico ligero y que comprenden una mezcla de naftaleno y sus homólogos inicialmente presente en la alimentación se retiran del re-hervidor 74 a través de la tubería 85 y se trasladan por medio de la bomba 86 a través de la tubería 87 y la válvula 88 a la columna de separación de naftaleno 89, donde los hidrocarburos naftalénicos mixtos se fraccionan en componentes separados. El calor suministrado para la destilación y fraccionamiento de la mezcla de hidrocarburos naftalénicos se suministra a través del re-hervidor 90, retirándose los fondos de la columna 89 por la tubería 91, y la válvula 92, y se calientan en dicho re-hervidor 90, y los vapores resultantes y el líquido calentado se vuelven a la columna a través de la tubería 93 y la válvula 94. El vapor más volátil

238549



fraccionado en la columna 89 se retira por la parte superior de la columna a través de la tubería 95 y se condensa convirtiéndose en un condensado líquido en el refrigerador 96, recogiendo el condensado en la vasija colectora 97. Este condensado, que está  
5 constituido por el componente de extracto naftalénico de máxima volatilidad es naftaleno prácticamente puro, libre de sus homólogos superiores, gracias al fraccionamiento en la columna 89 y al control de la temperatura del vapor de cabecera. Este producto se retira del depósito 97, por lo menos en parte, a través de la tubería 98 y la válvula 99, como producto de naftaleno prácticamente  
10 puro, del proceso. Sin embargo, preferiblemente, se retorna una porción controlada del condensado naftalénico como reflujo pasando por las tuberías 98 y 100, bomba 101, tubería de retorno de reflujo 102 y válvula de control 103, hasta el plato superior de la columna de fraccionamiento 89 para proporcionar allí el grado deseado de fraccionamiento en la columna.  
15

Los fondos procedentes de la columna de naftaleno se trasladan por medio de la bomba 104 desde el re-hervidor 94 a través de la tubería 105 y la válvula 106 a la tubería 107 que lleva los  
20 fondos de la columna 89 a la columna de separación de metilnaftaleno 108. El metilnaftaleno contenido en los fondos es una mezcla de sus isómeros alfa y beta, que se destilan por la cabecera de la columna 108 a través de la tubería 109, al refrigerador 110, que se mantiene a una temperatura suficientemente inferior al  
25 punto de ebullición, pero superior al punto de fusión del destilado para licuar el metilnaftaleno. El condensado líquido resultante se retira del refrigerador 110 a un colector 111 desde donde el metilnaftaleno se saca como producto a través de la tubería 112 y la válvula 113. Preferiblemente, una parte del condensado  
30 de metilnaftaleno en la vasija colectora 111 se refluye hasta el

238549



plato más alto en la columna 108 retirando una porción del condensado a través de la tubería 112 y trasladando la misma por medio de la bomba 114 a través de la tubería 115 y la válvula 116 a dicho plato superior. El calor para el fraccionamiento en la

5 columna 108 se introduce por medio del re-hervidor 118 en los fondos líquidos retirados de la columna 108 a través de la tubería 117 y los fondos calentados se vuelven a la columna 108 por la tubería 119. El producto puro de fondos que comprende homólogos de

10 punto de ebullición más alto del naftaleno, tal como por ejemplo dimetilnaftaleno, se saca del proceso por la tubería 120 y la válvula 121.

El residuo disolvente del cual se ha eliminado prácticamente la totalidad de los componentes hidrocarbonados volátiles por vaporización y arrastre en el arrastrador de extracto 42, se retira

15 de la columna 42 como residuo de punto de ebullición elevando a través de la tubería 122 y la válvula 123. Una porción principal del mismo se recicla por medio de la bomba 125, a través del cambiador térmico 126 y la tubería 7, a la tubería de entrada de disolvente pobre de la vasija de extracto 6, en una cantidad deter-

20 minada por la válvula 124. El cambiador térmico 126 puede utilizarse para enfriar los fondos que están a alta temperatura del arrastrador de extracto 42, hasta la temperatura de extracción deseada, o bien, en el caso de que el residuo disolvente en la

25 porción inferior del arrastrador 42 esté a una temperatura por debajo de la temperatura de extracción deseada, el cambiador térmico 126 puede utilizarse como calentador para elevar la temperatura del disolvente pobre a la temperatura de extracción deseada. Sin embargo, en general, la vaporización del soluto a partir del

30 disolvente rico se efectúa predominantemente por disminución de la presión, proporcionando así un arrastre prácticamente isotérmico.

238549



co de la fracción disolvente rica. El disolvente pobre que sale del fondo del arrastrador para reciclado a la columna de extracción 6 está aproximadamente, en general, a la temperatura de extracción deseada y puede reciclarse a la columna 6 sin necesidad de calentar ni enfriar. La bomba 125 aumenta también la presión sobre el reciclado de disolvente pobre hasta la presión operativa que se mantiene en el extractor 6.

En el funcionamiento preferido de la columna 42, por lo menos una porción del residuo disolvente que se acumula en la sección inferior de la columna, se vuelve a hervir separadamente, con el fin de producir vapor que suministra al agente de arrastre para recuperación del soluto aromático a partir del disolvente rico en la columna 42. Para este fin, una porción del residuo de disolvente pobre procedente de la tubería 122 se retira del mismo a través de la tubería 127 en una cantidad determinada por la válvula 128 y se mezcla con agua de reciclado suministrada por la tubería 59, y la mezcla se hierve de nuevo en el calentador 62. El vapor resultante y el residuo de disolvente caliente se descargan del re-hervidor 62 por la tubería 129 a la sección de arrastre de la columna 42. El vapor así cargado en la sección inferior de la columna 42 reconstituye el disolvente a su composición seleccionada deseada para uso como disolvente pobre en la columna de extracción 6, el vapor destila el extracto aromático del disolvente rico y rebaja el punto de ebullición del disolvente rico. Para mantener la composición disolvente en su contenido de agua deseado, pueden retirarse muestras del disolvente pobre por la tubería 122, para análisis y para ajustar el contenido de agua a la composición seleccionada preferida para extracción en la columna 6.

Uno de los medios preferidos para mantener el componente

238543



disolvente glicol en su forma inalterada (es decir, como un glicol idéntico con el componente de la composición disolvente cargada al principio del proceso) y evitar el desarrollo de subproductos ácidos y resinosos o alquitranosos en la composición, comprende mantener una capa de un gas inerte sobre el glicol vaporizado a partir del disolvente rico en la columna de arrastre 42 y retornado al proceso por reciclado de las fases acuosas inferiores en las diversas vasijas colectoras unidas a las tuberías de cabecera y secundaria desde la columna 42. Por este medio, el oxígeno, que inevitablemente se fuga a las vasijas colectoras y ordinariamente es absorbido por el disolvente glicol, queda excluido del sistema, eliminando así la causa principal de alteración del glicol en el proceso. Un medio adecuado para mantener esta capa de gas inerte sobre las capas acuosas en las vasijas colectoras comprende introducir el gas inerte tal como por ejemplo nitrógeno u óxido de carbono, en uno de los extremos de cada uno de los colectores y retirar el gas inerte por el otro extremo. Así, pues, en la vasija colectora de cabecera 48, el gas inerte se admite a través de la tubería 128 y la válvula 129, fluye por la vasija, cubriendo completamente el contenido líquido del colector y excluyendo el aire de la misma, y se retira de la vasija a través de la tubería 130 y la válvula 131. Análogamente, el disolvente acuoso en la vasija colectora secundaria 67 se protege suministrando gas inerte a través de la tubería 132 y la válvula 133 y expulsando el gas, después de su paso a través del depósito, por la tubería 134 y la válvula 135.

Esta invención se ilustra además con respecto a varias de sus características en el siguiente ejemplo.

La carga hidrocarbonada se prepara destilando fraccionadamente gasolina que tiene un punto de ebullición final de 204° C.



238549

a partir del producto de conversión de una operación denominada de "platformado" y recuperando separadamente la fracción residual del producto de conversión. Esta porción residual del producto de "platformado", que hierve por encima de unos 204° C. y que alcanza aproximadamente 8,5 % del producto total de platformado, está constituida casi exclusivamente por hidrocarburos aromáticos, incluyendo el 20 % de naftaleno, en peso, y 26 % de metilnaftaleno, en peso, comprendiendo los restantes componentes aromáticos hidrocarburos bencénicos de 11, 12 y 13 átomos de carbono por molécula, estando presentes los átomos de carbono en una o más cadenas laterales alquílicas unidas al núcleo bencénico. El producto de conversión primitivo se ha preparado en una operación de "platformado" haciendo pasar una fracción de gasolina de obtención directa que tiene un punto de ebullición final de 204° C., junto con 9 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo, a una temperatura de 510° C., y a una presión de 34 atmósferas, sobre un catalizador de platformado que comprende platino soportado sobre una composición de alúmina y halógeno.

La fracción residual anterior es una alimentación a partir de la cual es difícil separar sus componentes naftaleno y metilnaftaleno; a causa de su carácter altamente aromático, esta alimentación se disuelve prácticamente en su totalidad en las composiciones disolventes usuales selectivas para hidrocarburos aromáticos sin producir un refinado separable en el cual están concentrados los componentes indeseables de la fracción.

La alimentación anterior se carga a una temperatura de 191° C., a razón de 159 metros cúbicos por día, y a una presión de 6,8 atmósferas en el plato treinta de una columna de extracción disolvente en contracorriente que contiene sesenta platos. Se carga una composición disolvente constituida por 98,2 % en peso de die-



238549

tilenoglicol y 1,8 % en peso de agua, a una temperatura de 193<sup>o</sup> C. y a la presión antes mencionada, por la parte superior de la columna de extracción disolvente, a razón de 1030 metros cúbicos por día. Se deriva en parte una fracción hidrocarbonada de reflujo, de una fracción de cabecera de la columna de arrastre de disolvente rico y en parte de la fracción parafínica ligera recuperada a partir de la fracción de refinado de la zona de extracción se carga a razón de 271 metros cúbicos por día en el fondo de la columna de extracción. El análisis de esta fracción de reflujo indica que está constituida, aproximadamente, por 135 metros cúbicos por día de octanos, aproximadamente 110 metros cúbicos por día de naftalenos, y el resto comprende hidrocarburos aromáticos monocíclicos arrastrados de la fracción disolvente rica en la zona de arrastre subsiguiente. Se retira por la parte superior de la columna de extracción, una fracción refinada que comprende los componentes no-extraídos de las fracciones combinadas de alimentación y reflujo, a una velocidad de 174,9 metros cúbicos por día, reteniendo el refinado solamente una proporción muy pequeña de los hidrocarburos naftalénicos presentes en la alimentación primitiva y prácticamente la totalidad de los aromáticos monocíclicos contenidos en la alimentación. El refinado se lavó con una corriente de agua para recuperar así el glicol de la misma, y se hizo pasar luego al fraccionador de refinado donde el componente octano se destila del mismo y este último se recicla a la tubería de reflujo que conduce al fondo de la zona de extracción.

La fracción disolvente rica formada en la columna de extracción, a una temperatura de 175<sup>o</sup> C. y a la presión de extractor de 6,8 atmósferas, se saca por el fondo de la zona de extracción, se calienta a una temperatura de 188<sup>o</sup> C. y se carga por la



238549

parte superior de una columna de arrastre "flash" donde la presión se reduce en tres etapas a la presión atmosférica. En la primera etapa, la presión se rebaja a 3,4 atmósferas, aproximadamente, dando como resultado la destilación flash de una cabecera de vapor ligero por el plato superior de la columna de  
5 arrastre, que se separa de los platos inferiores por una cubeta, lado con lado (contigua) cerrada circunferencialmente sobre el interior de la columna de arrastre. El vapor de cabecera a 188° C. destila instantáneamente a velocidad de aproximadamente  
10 107 metros cúbicos por día y se mezcla después con el octano de cabecera procedente del fraccionador de refinado; la fracción mixta resultante se recicla como reflujo hasta el fondo del extractor. El vapor de cabecera contiene también una parte del naftaleno y el metil naftaleno que se buscan, así como la mayoría  
15 de los hidrocarburos aromáticos monocíclicos extraídos de la alimentación original por el disolvente. Para prevenir una acumulación de hidrocarburos aromáticos monocíclicos en la fracción de reflujo, una porción de la fracción de cabecera precedente de la columna de arrastre, que alcanza unos 1,27 metros cúbicos por día  
20 y corresponde prácticamente al componente aromático monocíclico neto, cargado en el sistema como alimentación nueva, menos la retirada del proceso en el refinado, se retira del sistema. Una parte de los vapores de cabecera, en cantidad de, aproximadamente, 19,9 metros cúbicos por día comprende los componentes dietilenglicol y agua del sistema, separándose éstos de los vapores de  
25 cabecera en una vasija colectora unida al condensador de vapor de cabecera, como capa de disolvente acuosa que se separa de la capa superior de hidrocarburos de reflujo y se reúne con otros condensados de glicol acuosos y luego se carga en la sección de  
30 re-ebullición de la columna de arrastre.

238549



El residuo de disolvente rico se drena continuamente de la sección de flash de la etapa primaria a una sección de flash secundaria donde la presión se rebaja desde 3,4 atmósferas a 0,34 atmósferas. Los vapores de flash secundarios resultantes se sacan a 188° C., a una velocidad de aproximadamente 231 metros cúbicos de líquido por día, de los cuales 119 metros cúbicos por día presentan hidrocarburos que comprenden predominantemente componentes aromáticos junto con los restantes octanos presentes en el disolvente rico y aproximadamente 112 metros cúbicos por día de glicol acuoso. Los vapores se condensan por enfriamiento formando un condensado líquido de dos capas en la vasija colectora unida al condensador flash secundario; la capa de glicol se drena del colector, se mezcla con el glicol acuoso de cabecera y se carga en el re-hervidor del arrastrador. La porción hidrocarbonada de la cabecera flash secundaria se reúne con la porción hidrocarbonada de la cabecera flash primaria y se recicla como reflujo a la columna de extracción. El residuo de disolvente rico fluye después a la sección de arrastre de la columna donde la presión sobre el disolvente rico se rebaja a la atmosférica. Se recupera una fracción secundaria resultante a partir de la zona de arrastre a una temperatura de 190° C; estos vapores secundarios comprenden una mezcla de glicol acuoso e hidrocarburos, estando constituida la porción hidrocarbonada predominantemente por extracto de metil naftaleno y naftaleno. Estos vapores se enfrían lo suficiente para formar un condensado líquido que se drena a la vasija colectora. La capa líquida de glicol acuoso se drena desde el fondo del colector, se mezcla con las capas de glicol acuoso antes mencionadas, y se carga en la sección de re-ebullición de la columna de arrastre. Una fracción parafínica líquida ligera que comprende la fracción octano (cabecera) recuperada del fraccionador de

238549



extracto subsiguiente, se recicla continuamente en la cantidad de 35,3 metros cúbicos por día, al colector de extracto, para mantener los componentes naftalénicos de la fracción secundaria en fase líquida, y rebajar la densidad de los naftalenos lo suficiente para mantener el destilado hidrocarbonado del extracto en fase líquida como capa superior en la vasija colectoras. Los octanos disuelven por completo los naftalenos normalmente sólidos en la capa hidrocarbonada superior del contenido del colector, y la capa líquida resultante se retira a la columna fraccionadora de extracto.

Un serpentín de re-ebullición constituido esencialmente por un calentador calentado a gas, funciona como adjunto a la columna de arrastre. Los fondos de disolvente arrastrado y las fases de disolvente acuoso de las diversas vasijas colectoras mencionadas arriba, se calientan en el serpentín re-hervidor hasta una temperatura de 193<sup>o</sup> C. para generar el vapor suministrado a la porción inferior de la columna de arrastre para vaporización del soluto aromático a partir del residuo del disolvente rico. Una fracción de disolvente pobre que contiene aproximadamente 1,8 % de agua se retira continuamente del re-hervidor a razón de 1030 metros cúbicos y se bombea hasta la parte superior de la vasija de extracción para uso en ella como disolvente selectivo.

El producto de fondos de la columna de fraccionamiento de extracto, donde el reflujo de octano se destila para reciclar al colector de extracto, se retira de esta columna a una temperatura de 232<sup>o</sup> C. y a una velocidad de 64,4 metros cúbicos por día, pasando a una columna de fraccionamiento de naftaleno desde donde se sacan 29,3 metros cúbicos por día de naftaleno de 99,9 % de pureza, por la cabecera, a una temperatura de 218<sup>o</sup> C. El producto cristaliza fácilmente. Los cristales funden a 80,2<sup>o</sup> C. La frac-

238549



ción de fondos de la columna de fraccionamiento de naftaleno, a una temperatura de 249° C., se carga en una columna de separación de metil naftaleno desde donde se recupera una fracción de cabecera (que hierve a 242° C.), en cantidad de 34,3 metros cúbicos por día. Esta fracción contiene ambos isómeros alfametilnaftaleno y betametilnaftaleno y contiene aproximadamente 1 % en peso de aromáticos monocíclicos. Una fracción de fondos se recupera a partir de la torre de metilnaftaleno a una temperatura de 266° C. en cantidad que representa aproximadamente 0,636 metros cúbicos por día. Este residuo contiene hidrocarburos aromáticos monocíclicos que tienen unos 13 átomos de carbono por molécula, así como una pequeña proporción de alquilnaftalenos de mayor peso molecular que los metilnaftalenos.

En el proceso anterior, se cargaba nitrógeno sobre los colectores de cabecera y el colector secundario, para proteger la superficie de la fase glicol acuoso con un gas inerte, evitando así la absorción de oxígeno por el glicol. Para este fin, se introduce nitrógeno en los colectores a una velocidad de 2,832 litros por hora, retirándose por los extremos opuestos de cada una de las vasijas colectoras. De esta manera, el glicol se mantenía en un estado inalterado durante largos periodos de uso, siendo la velocidad de reemplazamiento del glicol menor de 0,24 metros cúbicos por día en la instalación anterior.

Antes del uso de la protección de nitrógeno arriba mencionada sobre la fase glicol acuoso, sin embargo, las vasijas colectoras permitían suficiente paso de aire a la unidad para deteriorar rápidamente el glicol. Se observó que a medida que proseguía el funcionamiento del aparato después del primer día en la fracción, el pH del glicol disminuye rápidamente, originando la corrosión rápida del equipo de acero, la formación de alquitrán y la pérdi-

23854



1957

5 da de glicol del aparato, a una velocidad de más de 9,54 metros cúbicos por día. La alteración del glicol se hacía tan rápida que se necesitaba un destilador auxiliar de glicol para destilar continuamente una fracción escurrida del disolvente para la eliminación de alquitranes y productos de degradación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 15 de Noviembre de 1956, bajo el Núm. U.S. Serial 622.488, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### NOTA

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

15 1a. - Un procedimiento para recuperar un hidrocarburo naftalénico a partir de una mezcla hidrocarbonada que contiene dicho hidrocarburo e hidrocarburos bencénicos, que comprende poner en contacto en contracorriente dicha mezcla en una primera etapa de contacto con una solución acuosa de un disolvente en el que dicho hidrocarburo naftalénico es soluble selectivamente y que es elegido entre el grupo constituido por alcoholes alifáticos que con-  
20 tienen hasta 10 átomos de carbono, alquilenoglicoles, polialquilenoglicoles, y éteres de dichos alcoholes y glicoles, a una temperatura comprendida entre 93 y 232° C. y a una presión a la cual dicha mezcla y dicho disolvente se mantienen prácticamente en la  
25 fase líquida, poner en contacto en contracorriente la fase extracto resultante que contiene el hidrocarburo naftalénico disuelto en la misma, en una segunda etapa de contacto, con una fracción hidrocarbonada parafínica líquida que hierve por debajo del punto de ebullición del hidrocarburo naftalénico que se quiere recuperar y, desplazar hidrocarburos bencénicos de dicha fase extrac-  
30

238549



to por el mencionado hidrocarburo parafínico, retirar el disolvente rico, así puesto en contacto, de dicha segunda etapa de contacto y arrastrar después un extracto hidrocarbonado a partir del mencionado disolvente rico, recuperar separadamente el disolvente pobre resultante y el mencionado extracto hidrocarbonado, retornar dicho disolvente pobre a la mencionada primera zona de contacto y separar un hidrocarburo naftalénico del citado extracto hidrocarbonado.

2ª. - Procedimiento según se reivindica en 1, en el que una mezcla hidrocarbonada que hierve entre 149 y 260° C., y que contiene naftalenos y alquilbencenos, se pone en contacto en contracorriente en la primera etapa de contacto con una solución disolvente acuosa que comprende dietilenoglicol o trietilenoglicol y de 0,5 a 10 % en peso de agua.

3ª. - Procedimiento según se reivindica en 1 en el que una mezcla hidrocarbonada que hierve entre 149° y 260° C., y que contiene naftalenos y alquilbencenos se pone en contacto en contracorriente en la primera etapa de contacto con una solución disolvente acuosa constituida predominantemente por dietilenoglicol o trietilenoglicol y que contiene de 1 a 30 % en peso de dipropileno-glicol y de 2 a 5 % en peso de agua.

4ª. - Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una mezcla hidrocarbonada que hierve prácticamente entre los límites de 204° a 260° C., y que contiene naftaleno, metilnaftaleno y alquilbencenos, se somete al contacto en contracorriente con una solución disolvente acuosa a una temperatura comprendida sustancialmente entre 149° y 204° C.

5ª. - Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la fase extracto se pone en contacto en contracorriente en la segunda etapa de contacto con

238549



una fracción hidrocarbonada parafínica líquida, cuyo contenido parafínico hierve, por lo menos, 6º C. y hasta 83º C., por debajo del punto de ebullición del componente hidrocarbonado naftalénico de la mezcla hidrocarbonada introducida en la primera etapa de contacto.

5

6º. - Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los hidrocarburos bencénicos se desplazan de la fase extracto en la segunda etapa de contacto pasando a la fase de refinado con un exceso tal de las parafinas de dicha fracción hidrocarbonada parafínica que se descarga de la mencionada primera etapa de contacto, una fracción de refinado que contiene una porción de dichas parafinas en mezcla con los componentes de refinado de la mezcla hidrocarbonada introducida en la primera etapa de contacto, se destila fraccionalmente una fracción de refinado parafínica ligera, que hierve por debajo del componente hidrocarbonado naftalénico de dicha mezcla hidrocarbonada, a partir de la citada fracción de refinado, se rebaja la presión sobre el disolvente rico retirado de la segunda etapa de contacto, y se vaporiza así una fracción hidrocarbonada ligera que contiene la porción restante de las parafinas de dicha fracción hidrocarbonada parafínica líquida, a partir del citado disolvente rico, y se mezclan la mencionada fracción hidrocarbonada ligera y la citada fracción de refinado parafínica ligera, y se hacen recircular como dicha fracción hidrocarbonada parafínica líquida a la segunda etapa de contacto.

10

15

20

25

7º. - Procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 6, en el que la presión sobre el disolvente rico retirado de la segunda etapa de contacto se rebaja en tal grado que una parte del componente hidrocarbonado naftalénico extraído, y prácticamente el contenido parafínico total originado a partir

30

238549



de la fracción hidrocarbonada parafínica líquida, se vaporiza de dicho disolvente rico, los hidrocarburos así vaporizados se vuelven, por lo menos como parte de dicha fracción hidrocarbonada parafínica líquida a la mencionada segunda etapa de contacto, el contenido hidrocarbonado naftalénico del disolvente rico restante se vaporiza de modo prácticamente completo en una etapa de arrastre separada a una presión aún más reducida, los vapores procedentes de dicha etapa de arrastre separada, se condensan y el extracto hidrocarbonado se separa del condensado resultante y se separa posteriormente por fraccionamiento en hidrocarburos naftalénicos de diferentes puntos de ebullición.

82. - Procedimiento según se reivindica en 7 en el que los vapores obtenidos por reducción de la presión sobre el disolvente rico retirado de la segunda etapa de contacto, se condensan, el condensado resultante se recoge y se separa en una primera zona receptora, en una capa hidrocarbonada y una capa acuosa, se vuelve una fracción de dicha capa hidrocarbonada por lo menos como parte de la fracción hidrocarbonada parafínica líquida a la segunda etapa de contacto, el condensado de los vapores procedentes de la etapa de arrastre separada se mezcla con una parafina líquida que hierve por debajo del naftaleno y se separa en una segunda zona receptora, en una capa acuosa y una capa líquida de extracto hidrocarbonado disuelto en dicha parafina, se retira una fracción de la solución de extracto hidrocarbonado a partir de la mencionada segunda zona receptora y se separa luego por destilación fraccionada en extracto hidrocarbonado y parafina, se hace recircular dicha parafina separada a la citada segunda zona receptora, y dicho extracto hidrocarbonado se fracciona después en los hidrocarburos naftalénicos de diferentes puntos de ebullición.

238549



5 9a. - Procedimiento según se reivindica en 8, en el que se hace pasar un gas inerte por cada una de las zonas receptoras separadas y sobre las capas líquidas de las mismas, se retira continuamente líquido acuoso de cada una de las zonas receptoras y se vuelve a calentar y se mezcla con el residuo disolvente producido en la etapa de arrastre separada, y la solución de disolvente acuoso pobre así obtenida se vuelve a la primera etapa de contacto.

10 10a. - Un procedimiento para recuperar un hidrocarburo naftalénico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

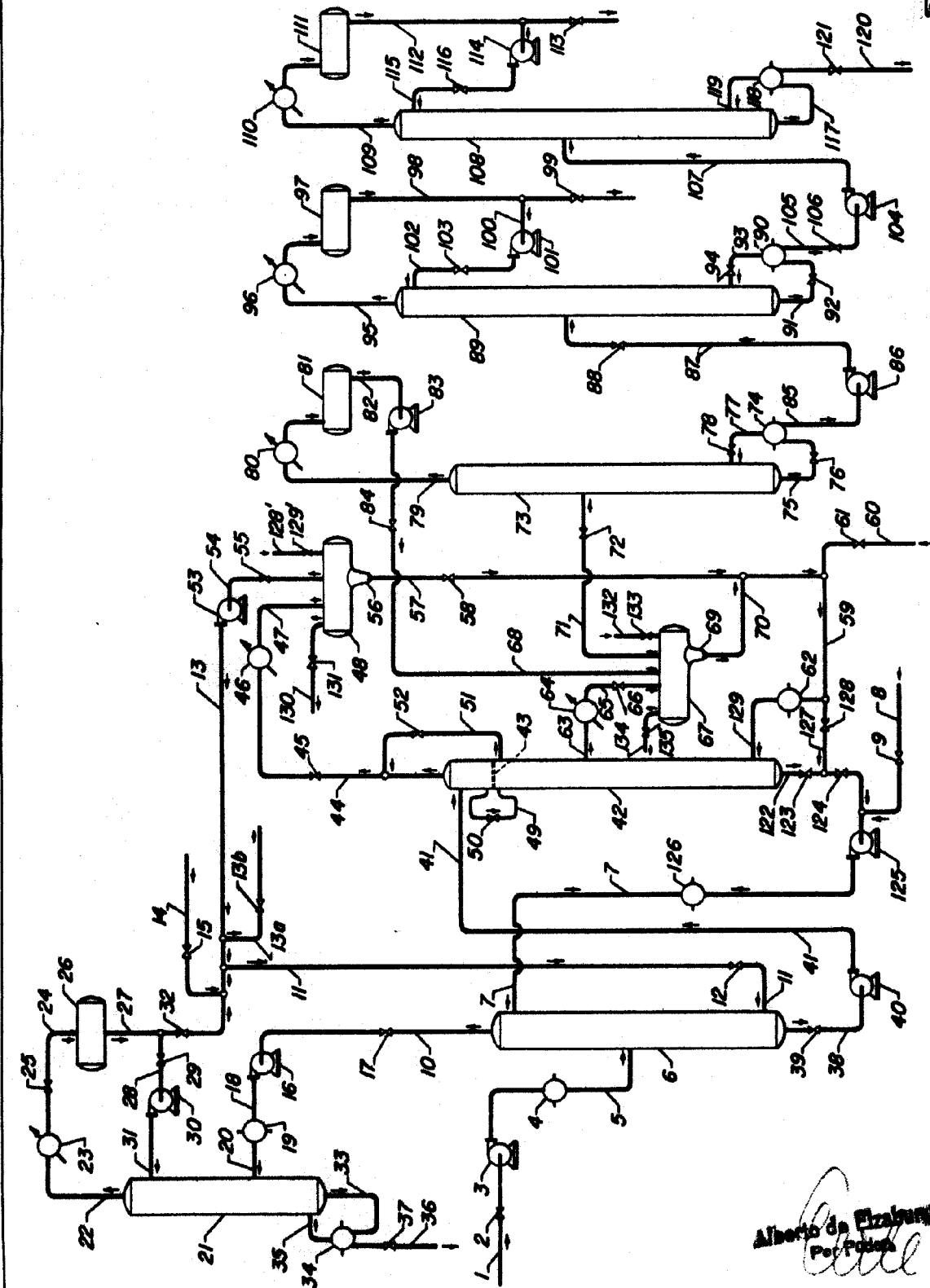
15 Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas, escritas por una sola cara.

Madrid, 23 NOV. 1957,

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Per. P. A.

238540



Alberto de Frazburg  
Per. P. 16398