

AÑO 1959

Expediente núm. _____



248649

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

ASHLAND OIL & REFINING COMPANY, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en P.O. BOX 391 Ashland,
~~State of~~ Kentucky, Estados Unidos de América. ~~XXXX~~

por:

UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERAR Y PURIFICAR BENCENO

Nº 14289

Agente Sr. ELZABURU

P - 18.145.-

Gn-17873.-

248649



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ASHLAND OIL & REFINING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en P.O. Box 391 Ashland, Kentucky, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERAR Y PURIFICAR BENCIENO " -

Esta invención se refiere a un procedimiento para la extracción y purificación de benceno a partir de materiales hidr-carbonados impuros tales como aceites ligeros de alquitrán de hulla y de coquerías, brutos, que contienen benceno junto con tolueno, xileno, parafinas e impurezas sulfuradas tales como tiofenos.

Aunque el aceite ligero de coquería es abundante y barato, las impurezas parafínicas y sulfuradas que contiene han constituido un obstáculo para su empleo extensivo como materia prima para la obtención de benceno de alta calidad. Estas impurezas han de-



248649

terminado costes operatorios aumentados en la industria química y rendimientos menores en las reacciones subsiguientes. Este problema de las impurezas es tan fundamental que la industria química ha pasado a adquirir las calidades de benceno de alta pureza, en la industria del petróleo. Igualmente, por esta razón la industria del alquitrán de hulla se está transformando en el sentido de utilizar la técnica de hidrosulfuración de la industria petrolífera, para extraer benceno a partir de aceite ligero de alquitrán de hulla, utilizando catalizador cobalto-molibdeno, seguido de extracción por disolvente.

En la actualidad, los productores de alquitrán de hulla someten el aceite ligero a un tratamiento ácido que elimina algunas de las impurezas, pero este tratamiento no separa de modo eficaz los tiofenos y otras impurezas y origina una pérdida considerable en el contenido de benceno. Para aplicaciones tales como la nitración, no puede obtenerse benceno de pureza adecuada a partir del material lavado con ácido, por los métodos ordinarios de fraccionamiento, tal como, por lo demás podría esperarse, a causa de que el punto de ebullición de los tiofenos está muy próximo al de la fracción deseada.

En otra época, se han hecho varias sugerencias para someter una mezcla de hidrocarburos bencenoides que contenga metilbencenos, a condiciones de cracking catalítico en presencia de hidrógeno, con la intención de eliminar selectivamente grupos metilo del tolueno y del xileno que pueda haber presentes, aumentando así el contenido de benceno del producto que se está tratando. Sin embargo, la experiencia real con este tipo de procedimiento no ha respondido a lo que se esperaba teóricamente. A diferencia de la des-alquilación de bencenos que tengan dos o más grupos de átomos de carbono en el grupo alquilo, los grupos metilo del tolueno y



248649

del xileno son reacios al craquing selectivo. Esto sucede particularmente cuando el material de carga está constituido por aceites ligeros de alquitrán de hulla. En presencia de catalizadores corrientes y a una temperatura suficientemente elevada para efectuar el craquing de las impurezas, la reacción se hace no-selectiva y únicamente se obtiene una pequeña cantidad de producto final líquido junto con grandes cantidades de coque e hidrocarburos gaseosos. Por otra parte, si se emplean temperaturas ligeramente menores, para evitar el craquing destructivo de componentes valiosos, la conversión de metilbencenos en benceno es muy pobre, incluso con contacto prolongado, por lo cual el rendimiento es muy bajo y la necesidad de reciclar repetidas veces el producto final impide la utilización comercial del procedimiento por razones económicas.

Reconociendo estas dificultades, se obtiene actualmente un pequeño volumen de benceno partiendo de aceites ligeros de alquitrán de hulla por un procedimiento de hidrodesulfuración para eliminar impurezas de azufre seguido de extracción con disolvente del contenido de benceno del aceite ligero desulfurado del producto final. Sin embargo, debido al coste inicial tan elevado de la instalación del equipo necesario para dicho tratamiento, así como el coste operatorio relativamente alto del mismo, el proceso de la hidrodesulfuración y la extracción selectiva con disolvente no proporciona ventaja económica sobre la producción de benceno de igual pureza a partir de la refinación del petróleo, a pesar de la abundancia y el bajo costo del aceite ligero bruto, y el procedimiento se utiliza solamente por existir una gran demanda de benceno.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que las impurezas sulfuradas, tales como tiofenos, así como las im-



248649

purezas parafínicas presentes en un aceite ligero de alquitrán de hulla, pueden eliminarse, y los grupos metilos pueden craquearse selectivamente a partir del tolueno y el xileno presentes igualmente, sin efecto destructor sobre los componentes útiles del aceite ligero, sometiendo éste a condiciones de hidrocracking en presencia de un catalizador específico.

Puede obtenerse un elevado rendimiento de benceno de alta pureza sometiendo dichos materiales impuros tales como aceite ligero de alquitrán de hulla o de coquería, a cracking catalítico en presencia de hidrógeno a temperaturas de más de 649° C., por ejemplo, 676°C, en una sola pasada, a través de un catalizador de óxido de cromo que está constituido por 10-15 % en peso de óxido de cromo sobre un soporte de alúmina tipo gamma, con bajo contenido en sodio, de alta pureza.

El catalizador particular permite realizar el desproporcionamiento selectivo a temperaturas considerablemente mayores que las que hasta ahora se podían considerar como posibles, y el rendimiento de la desmetilación selectiva es tan elevado en una sola pasada que se hace innecesario el reciclado de los compuestos metilbenceno o alquilbenceno sin convertir. El catalizador que permite obtener tales resultados, a diferencia de los resultados deficientes que se consiguen usando los catalizadores corrientes de óxido de cromo y otros sobre soportes convencionales, se encuentra disponible en el comercio, con el nombre registrado G-41, de la casa The Girdler Corporation, Louisville, Kentucky. Los diagramas de difracción de rayos X indican que el óxido de cromo está presente en forma de cristales hexagonales, a diferencia de los catalizadores de co-gel de óxido de cromo y aluminio, que se han tenido también disponibles, pero que son incapaces de dar resultados análogos. Se calcula que el contenido total de óxido de cromo del producto comercial es 11,8 % en peso, siendo el resto

25 APR



248649

del producto de alúmina de tipo gamma, con bajo contenido de sodio, de alta pureza, especificada. En la práctica, el catalizador se emplea en forma de tabletas, por ejemplo de cuadrados de 4,75 mm., formando un lecho fijo a través del cual se hace pasar continuamente el material de alimentación e hidrógeno.

El proceso de la invención puede efectuarse convenientemente poniendo en contacto la carga del aceite ligero de alquitrán de hulla con el catalizador e hidrógeno a una temperatura superior a 649° C., y preferiblemente a una temperatura de unos 676° C., a una velocidad de flujo de la carga que proporcione un tiempo de contacto de diez a doce segundos, aproximadamente. Como la desmetilación de los metilbencenos presentes en el material de carga va acompañada de desprendimiento de calor, se mantiene preferiblemente la alimentación a una temperatura algo menor que la de 676° C. preferida, temperatura a la cual se efectúa la conversión; por ejemplo, cuando el hidrocracking se ha de realizar en el interior del reactor a una temperatura de 676° C., la temperatura de alimentación puede ser de aproximadamente 621° C. La temperatura de alimentación proporciona un medio conveniente para limitar la temperatura máxima de la zona de contacto.

Dentro de la zona de contacto, la desmetilación tiene lugar rápidamente, pero incluso a la temperatura elevada que se indica, hay poco cracking destructivo de hidrocarburos a coque o productos normalmente gaseosos y poca formación de polibencenos o bifenilo indeseables. En la zona de cracking, se escinden los grupos metilo del tolueno y del xileno para dar benceno, mientras que las impurezas sulfuradas se convierten en sulfuro de hidrógeno y las impurezas parafínicas se craquean transformándose en gas. Los productos normalmente líquidos procedentes del hidrocrackea-

25 APR



248649

Los productos se condensan luego, y los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por medio de un tambor "flash" y un absorbedor. Pueden utilizarse productos gaseosos secos para el combustible de la instalación, mientras que los productos líquidos se estabilizan para separar gas arrastrado o absorbido, y los productos líquidos se someten luego a fraccionamiento para separar benceno, tolueno y xileno entre sí, según se desee.

En un bencol crudo típico o en un aceite ligero de alquitrán de hulla lavado con ácido, el contenido de benceno es aproximadamente 60 %; el contenido de tolueno, aproximadamente 20 %; el de xileno, aproximadamente 10 %. El resto está constituido por parafinas y otras impurezas. El contenido de azufre total se aproxima a 2000 partes por millón (ppm). La siguiente tabla ilustra la práctica de la invención sobre un aceite ligero de alquitrán de hulla lavado con ácido, típico, espesado con relación al rendimiento.

BALANCE DE MATERIAL PARA CRAQUIING DE BENCENO-TOLUENO-XILENO CRUDO.

<u>Alimentación</u>	<u>m³/día</u>
Benceno	36,6
Tolueno	13,0
Xileno	<u>5,25</u>
Total benceno, tolueno, xileno	54,85
Parafinas	<u>4,8</u>
Alimentación total	59,65
 <u>Productos</u>	
Benceno	40,0
Tolueno	11,0
Xileno	<u>2,75</u>
Total benceno, tolueno, xileno	53,75

248649



Hidrocarburos ligeros

Etano y más ligeros	equiv. a	28,8 millones K cal./día
Propano		0,26 m ³ /día
Butano		2,6 m ³ /día

5

Por esta tabla se ve que el rendimiento de benceno del proceso es mayor de 100%, teniendo en cuenta el hecho de que se recuperan 40,0m³ de benceno por cada 36,6 m³ de benceno cargados. Así, pues, se obtiene un desproporcionamiento sustancial y poca pérdida por gas o por coque en una simple pasada a través del reactor. Al mismo tiempo, se elimina sustancialmente el contenido parafínico de la carga; el benceno resultante está prácticamente libre de azufre y cumple las especificaciones comerciales del benceno de calidad para nitración.

10

15

La temperatura a la cual se efectúa el hidrocraqueo no solamente influye sobre la amplitud con que se desmetilan el tolueno y el xileno, sino que repercute en el grado de desulfuración obtenido que, en la producción de benceno puro, es de gran importancia. Por ejemplo con relación a una alimentación que tiene un contenido de azufre de aproximadamente 2000 ppm, la tabla siguiente muestra el contenido de azufre del producto final bajo condiciones de temperatura diferentes.

20

<u>Temperaturas del reactor</u>	<u>Contenido de azufre</u>
565° C.	346 ppm.
621° C.	135 ppm.
676° C.	99 ppm.

25

En el comercio, se considera como esencialmente libre de azufre un contenido de azufre de 100 ppm. El benceno obtenido de

248649



5 acuerdo con la presente invención, ya se haya obtenido a partir de aceite ligero de alquitrán de hulla, de reformación catalítica, o de otras fuentes bencenoides o de alquilbenceno, es de pureza 99,5 %, hierve dentro de límites de 0,8° C., y da negativa la prueba de corrosión de la tira de cobre.

10 En el dibujo que se adjunta se ilustra un método para la puesta en práctica de la invención continuamente en escala comercial, como anejo al funcionamiento de una refinería de petróleo, a la que puede llevarse fácilmente aceite ligero de alquitrán de hulla por ferrocarril para la conversión.

15 En el aparato que se representa como diagrama, el hidrógeno empleado para la operación de hidrocracking se suministra como hidrógeno residual de un reformador catalítico. Se lleva a través de la tubería 1 al compresor de gas 2. El aceite ligero de alquitrán de hulla se suministra por la tubería 3 a una bomba de alimentación 4, y el gas hidrógeno y el material de carga, mezclados en la tubería 5, pasan a través de un calentador 6, donde se eleva la temperatura de la mezcla hasta una temperatura suficiente para iniciar y soportar el cracking selectivo, o proporcionar el efecto autocatalítico deseado, por ejemplo hasta una temperatura de 621°C. o más. Esta temperatura puede variar según sea la velocidad espacial horaria ponderal en el reactor, y puede ser considerablemente mayor, si el reactor está provisto con un sistema refrigerante para eliminar del mismo el calor en exceso.

25 Una velocidad espacial horaria ponderal de lkg. de aceite ligero de alquitrán de hulla por kg. de catalizador, es conveniente, pero puede aumentarse hasta aproximadamente 5. La relación molar de hidrógeno a aceite ligero de alquitrán de hulla puede ser de 1,0 a 10. Se ha encontrado práctico emplear una relación de 5,0, aproximadamente. Estas relaciones pueden variarse para adaptarse a

30



18649

las variaciones en la concentración de impurezas del material de partida.

5 La corriente de alimentación caliente pasa por la tubería 7 al reactor 8 donde se mantiene una presión aproximadamente de 36,6 kg./cm² por medio del compresor 2 y la bomba de alimentación 4. El reactor contiene un lecho fijo de catalizador, según se describe, a través del cual se pasa la alimentación del reactor. Como se ha dicho antes, la velocidad de flujo se ajusta preferiblemente para que proporcione un tiempo de contacto o
10 tiempo de residencia en el interior del reactor de doce segundos, aproximadamente. La presión del reactor puede variar desde aproximadamente 7,03 kg./cm² hasta aproximadamente 70,31 kg./cm².

15 El producto que sale del reactor pasa por la tubería 9 y un refrigerador 10 a un condensador 11, donde se condensa el producto líquido. La corriente de salida pasa luego a través de la tubería 12 a un tambor "flash" 13 que puede mantenerse, por ejemplo, a una presión de aproximadamente 35,80 kg./cm² y a una temperatura de 55,6° C. Los gases no condensables bajo las condiciones de temperatura y presión del tambor "flash" se liberan de la
20 corriente en este punto.

Los gases procedentes del tambor "flash" 13 pasan por la tubería 14 a un absorbedor 15 que puede mantenerse a una presión de unos 29,20 kg./cm² y a una temperatura de 55,6° C. El absorbedor trabaja en unión con un estabilizador 16 y una corriente de
25 producto líquido recirculante que pasa al absorbedor como aceite pobre a través de la tubería 19. El producto líquido recogido en el tambor "flash" se mezcla con aceite rico procedente del adsorbedor en la tubería 17. De esta manera, se recupera producto líquido valioso contenido en el vapor del tambor "flash", en el absorbedor, mientras que el gas seco procedente del absorbedor se
30



248649

saca por la tubería 21 para uso como combustible de la instalación. El estabilizador puede trabajar por ejemplo a una temperatura de 68° C., aproximadamente y a una presión de 5,27 kg/cm². El calor de vaporización necesario para el estabilizador se suministra por el rehervidor 22 retornando los vapores al estabilizador a través de la tubería 23.

Una porción del líquido de colas del estabilizador se utiliza como aceite pobre y se hace pasar a través de un refrigerador 24 que descarga a una temperatura de unos 55,6° C. en una bomba de recirculación 25. Igualmente, la fracción de cabeza del estabilizador, retirada a través de la tubería 26, trabaja en unión de un sistema de reflujo que comprende un condensador 27 y un colector 28, recogiendo el reflujo líquido en el colector a una temperatura de unos 55,6° C. y siendo recirculado al estabilizador por la bomba 29.

La otra porción de las coles del estabilizador se retira por la tubería 30 y pasa a un sistema de fraccionamiento que comprende una o más columnas de fraccionar, que puede ser de diseño corriente y que, por tanto, no se detallan. En el sistema de fraccionamiento que se representa se retira benceno de la primera torre de fraccionamiento 31, siendo la fracción de cabeza benceno acabado, mientras que el producto de cola del fraccionador 31 se carga en el fraccionador 32 del cual el tolueno es el producto de cabeza. Análogamente, el producto de cola del fraccionador 32 se pasa a la columna de fraccionar 33 que suministra xilenos mezclados como fracción de cabeza, mientras que el producto de cola del fraccionador 33 es un aceite final denso que puede utilizarse como aceite combustible. En este procedimiento, el coste total del equipo es menor que la mitad de la cantidad necesario para la producción de benceno de igual pureza por el procedimiento de



248649

hidrodesulfuración y extracción con disolvente que se está instalando actualmente por algunas coquerías y es la única alternativa comercial conocida para dicha extracción.

5 Se observará que el tiempo de contacto durante el cual la carga está en contacto con el catalizador, es muy corto, por ejemplo, solamente de 10 a 12 segundos. Sin embargo, se aprecia también que la actividad catalítica es muy elevada puesto que el catalizador efectúa la desmetilación rápida en una simple pasada rápida del material a través del lecho fijo en este corto periodo de tiempo. El resultado extraordinario e inesperado es que un catalizador que posee tan alto grado de actividad catalítica a la temperatura tan elevada que domina, es, a pesar de esto, de acción selectiva, escindiendo de modo eficaz grupos metilo del tolueno y el xileno y craqueando efectivamente impurezas sulfu-
10 radas y parafinas sin degradar el contenido de benceno de la carga.
15 ga.

Aun cuando la invención se ha ilustrado detalladamente en relación con la recuperación de benceno purificado a partir de aceite ligero de alquitrán de hulla es también aplicable para el
20 tratamiento de otros tipos de material de carga que contengan benceno, tal como fracciones de reformado catalítico de punto de ebullición relativamente alto. Por ejemplo, un reformado catalítico que hierva entre los límites de 149°C. y 204°C., que contenga 80-85 % de bencenos alquil-sustituídos y 15-20 % de parafinas
25 puede utilizarse como material de carga en la práctica de la presente invención para producir un rendimiento elevado de benceno, aumentando así el valor comercial del reformado. Así, por ejemplo, el tratamiento de un material de alimentación de esta naturaleza a razón de 190.000 litros por día, da 88.500 litros por
30 día de benceno, 5.000 kg. por día de naftaleno refinado y 2.000

25 A



248649

litros por día de un residuo pesado utilizable como combustible pesado, así como gas equivalente a 714 millones k/cal. diarias.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 15 de abril 1958, bajo el núm. 728.620, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

15 1.^a.- Un procedimiento de recuperar y purificar benceno a partir de materiales hidrocarbonados impuros que comprende someter el material a condiciones de craquing catalítico en presencia de hidrogeno y un catalizador constituido por 10-15 % en peso de óxido de cromo sobre un soporte de alúmina tipo gamma, con gran pureza, de bajo contenido en sodio, a una temperatura superior a 621^o C., y separar benceno del gas así formado.

20 2.^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el material se somete a dichas condiciones durante un tiempo sustancialmente no mayor de doce segundos.

25 3.^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la 2 en el que la temperatura de craquing es aproximadamente 676^oC.

4.^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el craquing se realiza en presencia de hidrógeno residual obtenido de un reformador catalítico.

30 5.^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las rei-

25 ABR 1950



248649

vindicaciones anteriores en el que el material hidrocarbonado es aceite ligero de alquitrán de hulla.

5 6^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material hidrocarbonado es un reformado catalítico de petróleo que hierve por encima de la gamma de ebullición de la gasolina.

10 7^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material hidrocarbonado es un reformado catalítico, de petróleo que hierve entre los límites aproximadamente de 149^a C. y 204^a C.

8^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador contiene aproximadamente 11,8 % de óxido de cromo sobre dicho soporte.

15 9^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el óxido de cromo está en forma de cristales hexagonales.

20 10^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el craquing se realiza haciendo pasar una corriente del material a través de un lecho fijo del catalizador mencionado.

11^a.- Un procedimiento de recuperar y purificar benceno.

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.

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

Madrid,

25 ABR 1950

P. A.

[Firma]
Director de Patentes

248649

Alxh

