

23



316948

P - 30.049

23 OCT. 1965

Case 1083

316948

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 30 de agosto de 1.965, con el nº 316.946

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad nor-  
teamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines,  
Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS ARO-  
MATICOS"

La presente invención se refiere a la hidrodesealco-  
hilación de los componentes hidrocarbonados alcohilaromá-  
ticos separados de mezclas hidrocarbonadas que hierven en  
los intervalos de los destilados superiores. Mas especifi-  
camente, la presente invención se refiere a la recupera-  
ción de los componentes alcohilaromáticos de mezclas hi-  
drocarbonadas que hierven por encima del intervalo de ebu-  
llición de la gasolina, y sometiendo los hidrocarburos al-  
cohilaromáticos recuperados a desalcoholación, en presen-

5



cia de hidrógeno y de un catalizador que favorece la resultante hidrodeshidratación de los hidrocarburos alcohilaromáticos.

5 Entre los objetivos específicos y generales del presente procedimiento combinado se incluyen: 1) aumentar el rendimiento de cualquiera de, o de tanto los hidrocarburos aromáticos monocíclicos como los policíclicos, producidos por hidrodeshidratación de materiales hidrocarbonados que hierven en el intervalo de ebullición medio y superior; 2) 10 convertir fracciones que hierven en el intervalo de ebullición de los combustibles para motores de propulsión a chorro, de materiales de aceite combustible hidrocarbonado, para reducir la luminosidad y punto de humo de la fracción, y para aumentar el calor de combustión y el punto de solidificación de la fracción, como medio para perfeccionar las 15 características de combustión y, por tanto, la utilidad de la mezcla hidrocarbonada para uso como combustible; y 3) aumentar el rendimiento de un combustible que tiene un conjunto dado de características de calidad, a partir de fracciones que hierven en los intervalos de ebullición medio y superior. 20

Según la presente invención, la producción y recuperación de hidrocarburos aromáticos a partir de mezclas de hidrocarburos que contienen componentes alcohilaromáticos mono- y policíclicos, se efectúa por un procedimiento que 25 implica la adsorción de los componentes alcohilaromáticos de una mezcla de alimentación que hierve por encima del intervalo de ebullición de la gasolina, recuperando los hidrocarburos adsorbidos y sometiendo los hidrocarburos alcohilaromáticos recuperados a hidrodeshidratación, en presen- 30

316948



cia de hidrógeno y de un catalizador de desalcoholación, bajo condiciones de reacción de hidrodesealcoholación.

5 En otra realización de la presente invención, el anterior procedimiento de separación/hidrodesealcoholación para recuperar hidrocarburos aromáticos desalcoholados se aplica a un material de alimentación que contiene compuestos sulfurados y contaminantes nitrogenados existentes de forma natural, en el cual procedimiento el material de alimentación se somete a un tratamiento previo de hidrorrefinación, para eliminar tales contaminantes del material de alimentación, antes de las etapas de separación e hidrodesealcoholación del procedimiento.

10 La presente invención es especialmente aplicable al tratamiento de materiales de alimentación de punto de ebullición relativamente alto, consistentes en mezclas hidrocarbonadas que contienen hidrocarburos alcohilaromáticos de las series del benceno, naftaleno e indano, bifenilo, tetralina y acenafteno, y en los que tanto los componentes monocíclicos como los policíclicos tienen sustituyentes alcohilo sustituidos en el núcleo. Los componentes aromáticos hierven en el mismo intervalo general de temperaturas que el material de alimentación y, por tanto, proporcionan una mezcla que generalmente es difícil de separar por destilación fraccionada u otro medio directo usual. Entre los componentes hidrocarbonados cíclicos presentes en la mezcla de alimentación hidrocarbonada se incluyen los bencenos monoalcohil- y polialcohil-sustituidos, los naftalenos, y diversos aromáticos tricíclicos, así como hidrocarburos bicíclicos y tricíclicos que contienen uno o más anillos  $C_6$  y uno o más anillos cicloalcohílicos o cicloalquénílicos de 5 o 4



miembros. Los diversos tipos de hidrocarburos dentro de la anterior clase amplia de aromáticos que contienen uno o más anillos se pueden clasificar según la fórmula general  $C_n H_{2n-j}$ . Según el número de dobles enlaces en la estructura de los hidrocarburos alcohilaromáticos incluidos en el material de alimentación, que así determina el valor de  $j$ , los diversos hidrocarburos cíclicos dentro de este grupo, correspondientes a los diversos valores de  $j$ , se pueden enumerar como sigue:

10

	$j = 6:$	bencenos
	$j = 8:$	tetralinas e indenos
	$j = 10:$	indenos
	$j = 14:$	acenaftenos y bifenilos
15	$j = 16:$	aromáticos tricíclicos

Las fuentes típicas de materiales de alimentación hidrocarbonados que contienen aromáticos, y precursores de aromáticos, de los tipos anteriores, son generalmente las fracciones de destilados medios y superiores de petróleo, que hierven, por ejemplo, de aproximadamente 204 a aproximadamente 343°C, a presión atmosférica, incluyéndose así las diversas fracciones que se conocen en el ramo de la refinación de petróleos como queroseno, gas oil, aceites ligeros y medios de ciclo, combustibles diesel, etc. Desde luego, cada fracción no excluye mutuamente a otras clases del mismo grupo, y los puntos de ebullición inicial y final de las fracciones se pueden solapar con otras fracciones.

La secuencia concreta de etapas de procedimiento utilizadas para efectuar la presente invención depende del uso

30

316948



5 a que se destine el producto. Así, el objetivo final del procedimiento puede ser la recuperación de concentrados de aromáticos dicíclicos, a utilizar como tales o que se sepa-  
ran más, en componentes individuales, para su uso como mate-  
rias primas en un procedimiento petroquímico en el que se  
use el aromático dicíclico como material de partida. Un ca-  
so concreto de tal uso selectivo de un producto aromático  
dicíclico es la recuperación de naftaleno en gran estado de  
pureza, para su posterior conversión en ácido ftálico.

10 Se produce una mezcla de hidrocarburos aromáticos co-  
mo resultado de un método concreto de funcionamiento del  
presente procedimiento, en el que el desorbente es una par-  
te recirculada del producto final. El procedimiento compren-  
de las siguientes etapas: 1) poner en contacto una alimen-  
15 tación hidrocarbonada que contiene aromáticos, con gel de  
sílice adsorbente, activado, para adsorber sobre el adsor-  
bente de gel de sílice sólido tanto los componentes aromá-  
ticos monocíclicos como los policíclicos de la alimentación;  
2) desorber los aromáticos mixtos del adsorbente gastado,  
20 con un desorbente que consiste en el producto de la poste-  
rior etapa de hidrodeshidratación del procedimiento; 3) so-  
meter a deshidroalcoholación el efluente de la etapa de de-  
sorción, que consiste en una mezcla de hidrocarburos alcohí-  
laromáticos derivados del material de alimentación, y aro-  
máticos monocíclicos y policíclicos desalcoholados, usados  
25 como desorbentes; y 4) desorber del adsorbente los aromáti-  
cos desalcoholados policíclicos, con el componente aromáti-  
co monocíclico de la etapa de hidrodeshidratación.

30 Otro producto final de un método específico de fun-  
cionamiento del presente procedimiento es un queroseno o

316948



5 producto combustible diesel que tiene propiedades perfec-  
cionadas de combustión, proporcionadas por la eliminación  
de los componentes aromáticos del mismo. Así, es conocido  
que los combustibles diesel no tratados producen escapes  
humosos cuando se queman en un motor diesel, debido a la  
presencia de hidrocarburos aromáticos de estructura mono-  
cíclica y/o policíclica en las fracciones generalmente usa-  
das para los combustibles diesel; el presente procedimien-  
to proporciona medios para eliminar tales hidrocarburos de  
10 las fracciones de combustible diesel y de queroseno, lo que  
proporciona un producto combustible perfeccionado, de valor  
económico sustancialmente mayor.

Todavía otra aplicación del presente procedimiento,  
en la que se refuerza sustancialmente el valor económico  
15 del producto, es la eliminación de componentes aromáticos  
de las fracciones de combustible para motores de propulsión  
a chorro y para cohetes, que generalmente hierven en los in-  
tervalos de ebullición del queroseno y del gas oil. La eli-  
minación de los componentes aromáticos de estas fracciones  
20 mejora notablemente el punto de humo, reduce la luminosidad  
y aumenta los calores de combustión de estos combustibles.  
El tratamiento de tales fracciones por el procedimiento de  
la presente invención permite el uso de tales combustibles  
tratados en motores de propulsión a chorro o de cohetes,  
25 sin producir un rastro de humo, con llama de escape muy  
reducida, y con un empuje significativamente mayor por kg  
de combustible llevado por el vehículo. En este perfeccio-  
namiento de los combustibles diesel, para motores de pro-  
pulsión a chorro y para cohetes, la eliminación de los aro-  
30 máticos produce una disminución del valor medio de la rela

316948



5           ción hidrógeno/carbono para la fracción como un todo, cuando se eliminan los componentes aromáticos y solo quedan hidrocarburos saturados en la fracción. Por tanto, el perfeccionamiento obtenido por unidad de material de alimentación a la etapa de separación del presente procedimiento combinado, será mayor en proporción directa a la cantidad de aromáticos policíclicos eliminados selectivamente de la mezcla.

10           En el diagrama adjunto, que ilustra la aplicación del presente procedimiento a varios tipos de materiales de alimentación, se ilustran varias realizaciones del procedimiento de la invención. Cuando el material de alimentación contiene una proporción significativa de contaminantes que contienen azufre y/o nitrógeno, preferiblemente se eliminan o desactivan estos últimos, en el material de alimentación, antes de las etapas de hidrodeshidratación y/o adsorción del procedimiento, ya que la presencia de compuestos que contienen azufre y nitrógeno en la corriente que entra en estas etapas del procedimiento, provoca la desactivación del catalizador de hidrodeshidratación. La adsorción preferente de estos contaminantes en el adsorbente sólido reduciría también la capacidad del adsorbente para separar el producto aromático deseado. Sin embargo, si los contaminantes que contienen azufre y que contienen nitrógeno se eliminan del material de alimentación, por un tratamiento previo, o solo están presentes en cantidades pequeñas, el material de alimentación se introduce directamente al tratamiento de separación por adsorción, para recuperar los componentes hidrocarbonados alcohilaromáticos del material de alimentación, en forma de concentrado que después se so-

15

20

25

30

316948



mete a hidrodeshalcoholación según el procedimiento propor-  
cionado por la presente invención. El material de alimen-  
tación para la etapa de hidrodeshalcoholación del presente  
procedimiento contiene preferiblemente una proporción rela-  
5 tivamente alta de componentes aromáticos (preferiblemente  
de al menos más de 85% en peso), con el fin de alcanzar un  
grado de conversión suficiente para que el procedimiento sea  
económicamente factible. Por tanto, los materiales de ali-  
mentación que tienen menor concentración de aromáticos se  
10 someten a la etapa inicial de adsorción/separación del pre-  
sente procedimiento, para recuperar los componentes alcohila-  
romáticos del material de alimentación, en forma de concen-  
trado aromático en el que los componentes aromáticos están  
presentes en concentración de al menos 85% sobre el efluen-  
15 te de adsorción recuperado. Este último concentrado se some-  
te después a conversión, en la etapa de hidrodeshalcoholación  
del presente procedimiento, para formar el deseado producto  
aromático desalcoholado de la presente invención. Según la  
elección del sorbente utilizado en la etapa de adsorción del  
20 procedimiento, los hidrocarburos monocíclicos se pueden re-  
cuperar del material de alimentación en mezcla con los com-  
ponentes aromáticos policíclicos (utilizando adsorbentes ta-  
les como gel de sílice, alúmina activada y ciertos aluminosilicatos  
ceolíticos deshidratados), o estos últimos aromá-  
25 ticos policíclicos se pueden recuperar selectivamente de los  
componentes monocíclicos (utilizando un adsorbente tal como  
carbón activo), y después se somete cada clase de aromáti-  
cos, independientemente o en mezcla, a la hidrodeshalcoholación  
del presente procedimiento.

30 Haciendo referencia al diagrama adjunto, el material

316948



de alimentación que contiene hidrocarburos alcohilaromáticos de estructura mono- y/o policíclica, seleccionado de entre las fracciones destiladas media y superior del petróleo, o de sus productos de conversión, se introduce en el

5 flujo del procedimiento por la tubería 1, procedente del almacenamiento, mediante la bomba 2, tubería 3 y calentador 4, a la tubería 5, desde la cual se puede dirigir la corriente de hidrocarburo hacia las varias disposiciones alternativas de flujo del procedimiento, antes descritas,

10 dependiendo la temperatura a la que se calienta el material de alimentación, y la presión aplicada al material de alimentación por la bomba 2, de la manipulación posterior del material de alimentación. La mayoría de las fuentes de materiales de alimentación hidrocarbonados para el presente

15 procedimiento, que caen por encima del intervalo de la gasolina, contienen contaminantes que contienen azufre y nitrógeno, los cuales, si se dejaran permanecer en el material de alimentación sometido a las etapas de adsorción, separación o hidrodeshidratación del procedimiento, provocarían

20 la desactivación del catalizador usado en el procedimiento de hidrodeshidratación, y la desactivación del adsorbente usado en la etapa de adsorción/separación del procedimiento, si no se eliminan estos contaminantes del material de alimentación, antes de tal tratamiento posterior. Por tanto,

25 la fracción hidrocarbonada utilizada como material de alimentación se somete preferiblemente a un tratamiento previo de hidrorrefinación, para convertir los compuestos que contienen azufre y nitrógeno en productos volátiles de reducción, que se pueden separar de la corriente de alimentación hidrocarbonada antes de que esta última entre en con-

30



tacto con el adsorbente sólido y el catalizador de hidro-  
desalcoholación. Por tanto, en la forma preferida de funcio-  
namiento del procedimiento, el material de alimentación cru-  
do se introduce, bajo condiciones de conversión de hidro-  
5 rrefinación, en la zona 6 de hidrorrefinación, desde la tu-  
bería 5, por la válvula 7 que controla el caudal de hidro-  
carburos a la zona de hidrorrefinación. A medida que el ma-  
terial de alimentación hidrocarbonado entra en el reactor  
6, bajo temperatura y presión de conversión por hidrorre-  
10 finación se introduce simultáneamente hidrógeno en el reac-  
tor 6, preferiblemente en el extremo opuesto a la zona de  
conversión, para proporcionar así un flujo en contracorrien-  
te del hidrógeno, en relación con el flujo descendente de  
material de alimentación y el lecho fijo de catalizador de  
15 hidrorrefinación. El hidrógeno para este fin se introduce  
en el flujo del procedimiento por la tubería 8, y se bombea  
mediante un compresor 9 por la tubería 10, con un caudal  
controlado por la válvula 11, hasta el fondo del reactor  
6. Cuando el material de alimentación se introduce en fase  
20 vapor en la zona de hidrorrefinación, el hidrógeno gaseoso  
se introduce preferiblemente en contracorriente respecto  
al material de alimentación, para proporcionar un flujo en  
contracorriente de hidrógeno respecto a los vapores hidro-  
carbonados.

25 El catalizador de hidrorrefinación mantenido dentro  
del reactor 6 puede estar presente como lecho fijo de par-  
tículas sólidas, o se le puede hacer circular por la zona  
de reacción como lecho móvil, o en estado fluidizado, se-  
gún que la conversión por hidrorrefinación se efectúe en  
30 fase líquida o gaseosa.

316948



Uno de los catalizadores de hidrorrefinación preferidos para su uso en la reacción de hidrorrefinación es uno de los metales del grupo del platino, del grupo VIII de la tabla periódica (platino, paladio, iridio, rutenio u osmio), compuesto con un soporte refractario para el metal, tal como alúmina, óxido de magnesio, óxido de circonio, sílice, o combinaciones de estos óxidos metálicos, con-  
5 teniendo de 0,01 a 2% en peso de metal del grupo del platino, basado en el compuesto. Utilizando un catalizador de este tipo, el tratamiento previo de hidrorrefinación se  
10 puede efectuar a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 149 y aproximadamente 538°C, a presiones de aproximadamente 20 a aproximadamente 66,6 atm, y en mezcla con el hidrógeno suficiente para proporcionar una mezcla en la  
15 que la proporción de hidrógeno a hidrocarburo (base mol a mol) es de aproximadamente 0,5 a 20:1. Otro tipo de catalizador adecuado para su uso en la reacción de hidrorrefinación es un compuesto de un metal del grupo del hierro, del grupo VIII de la tabla periódica, con el sulfuro de un  
20 metal seleccionado de las columnas de la izquierda de los grupos V y VI de la tabla periódica, tal como vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno y wolframio, soportado en uno de los óxidos metálicos refractarios antes mencionados, tal como alúmina, óxido de circonio, sílice, óxido de  
25 magnesio, y mezclas de estos óxidos. Los metales preferidos del grupo del hierro son el níquel y cobalto, y los sulfuros metálicos preferidos son los tiomolibdatos, tiovana-  
30 datos y los sulfuros de niobio y cromo. El óxido metálico refractario preferido como soporte es la alúmina, en una de sus formas de gran área superficial, tales como



las variedades eta, gamma o zeta de alúmina. Los catalizadores adecuados contienen de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4% de metal del grupo del hierro, y de 1 a aproximadamente 10% en peso de metal seleccionado de las columnas de la izquierda de los grupos V y VI de la tabla periódica. Tales catalizadores son capaces de efectuar la desulfuración y desnitrogenación del material de alimentación sin saturación de los dobles enlaces aromáticos de los hidrocarburos presentes en el material de alimentación, incluso en presencia de altas concentraciones de hidrógeno. Algunas de las composiciones catalíticas preferidas para su uso en la zona de hidrorrefinación son el tiomolibdato de níquel y cobalto (conteniendo el compuesto aproximadamente 2,4% de níquel o cobalto y aproximadamente 6,4% de molibdeno) soportado sobre alúmina, y el tiowolframato de níquel soportado sobre alúmina. El soporte de alúmina no debe contener más de aproximadamente un máximo del 2% en peso de un metal básico, tal como sodio o potasio.

Bajo las condiciones indicadas de reacción de hidrorrefinación, los contaminantes orgánicos que contienen azufre y nitrógeno, presentes en el material de alimentación, experimentan una reducción, formando amoniaco y sulfuro de hidrógeno que se pueden purgar por la parte superior de la zona de reacción de hidrorrefinación, por la tubería 12, en cantidad determinada por la válvula 13. Puesto que el hidrógeno se carga generalmente en la zona de hidrorrefinación en proporciones molares que sobrepasan la cantidad consumida en la reacción, la corriente de gas efluente separada de la zona de hidrorrefinación contiene el exceso de hidrógeno suministrado al reactor 6, y este

316948



5 último exceso se puede recircular en el procedimiento, ya sea directamente, tal como se recupera de la tubería del gas efluente (descargándose una cierta proporción del flujo del procedimiento, para evitar acumulación de impurezas en la fase gaseosa), o se puede recircular el hidrógeno de la tubería 12 de efluente, preferiblemente después de un lavado con un disolvente para eliminar el sulfuro de hidrógeno y el amoniaco de la corriente de gas de recirculación. Tales dispositivos para lavado con disolvente no se muestran en el diagrama adjunto, pero son de la forma usual, insertados en la tubería 14 de recirculación, que conecta la tubería 12 de expulsión de gases con la tubería 8 de entrada de hidrógeno.

15 La parte hidrocarbonada del producto hidrorrefinado se separa del fondo de la zona de hidrorrefinación (si se emplea una operación descendente con un lecho fijo de catalizador en la zona de hidrorrefinación), por la tubería 15, entrando en el recipiente receptor 16, del que se separan los hidrocarburos gaseosos ligeros disueltos en el producto líquido, por reducción de la presión a través de la tubería 20 17 y válvula 18. El material de alimentación hidrorrefinado que ahora está sustancialmente libre de impurezas que contienen nitrógeno y azufre, se separa después en sus componentes aromáticos y no aromáticos, para recuperar del material de alimentación un concentrado aromático.

25 La mayoría de las fuentes de hidrocarburos aromáticos que hierven en el intervalo del presente material de alimentación, contienen generalmente una proporción apreciable de hidrocarburos parafínicos, tales como los hidrocarburos alifáticos y nafténicos  $C_{12}$  a  $C_{28}$  que, según el presente pro-

316948

23



cedimiento, se separan del material de alimentación antes de la hidrodeshidratación. El propio material de alimentación, si contiene pocos o ningún compuesto de azufre o impurezas que contengan nitrógeno, o el producto líquido de la etapa de hidrorrefinación, del que se han separado durante el tratamiento de hidrorrefinación los contaminantes que contienen azufre y nitrógeno, se retira del recipiente receptor 16 por la tubería 19 y válvula 20, mediante la bomba 21 que descarga los hidrocarburos, en fase líquida, por la tubería 22 a la tubería 23 que, a su vez, está conectada con la tubería 24 que transfiere el material de alimentación a una de las torres de adsorción comprendidas en la presente zona de separación por adsorción. Cuando el material de alimentación inicial se separa directamente en sus componentes aromáticos y no aromáticos, sin tratamiento previo de hidrorrefinación, la válvula 7 de la tubería 5 está cerrada, y la válvula 25 de la tubería 23 está abierta, permitiendo que el material de alimentación entre directamente en la tubería 24. Sin embargo, aunque tal disposición alternativa de flujo está incluida en el ámbito de la presente invención, los presentes materiales de alimentación, que hierven en los intervalos de ebullición de los destilados medios y superiores, contienen generalmente cantidades apreciables de contaminantes que contienen azufre y nitrógeno, los cuales interfieren con la separación de los hidrocarburos cíclicos en la zona de separación y, por tanto, se someten preferiblemente el presente tratamiento previo de hidrorrefinación, antes de la separación de los aromáticos de los mismos en la zona de separación. En el caso de que el material de alimentación seleccionado para el presente

316948

230



procedimiento contenga poco o nada de contaminantes que con  
tienen azufre y/o nitrógeno, tal material de alimentación  
se puede introducir directamente en la zona de separación,  
sin tratamiento previo en la etapa de hidrorrefinación del  
procedimiento, como se ha descrito antes.

5

La etapa de separación del procedimiento combinado  
es un procedimiento de adsorción en lecho fijo, utilizando  
un adsorbente sólido de un tipo capaz de adsorber selectiva  
mente hidrocarburos aromáticos, a partir de mezclas de los  
mismos con hidrocarburos alifáticos y/o mafténicos. En la  
variante del presente procedimiento en la que como produc  
to final deseado del presente procedimiento se ha de recu  
perar selectivamente un hidrocarburo aromático policíclico  
el adsorbente sólido usado como relleno en la zona de se-  
paración, de lecho fijo, es un adsorbente que retenga pre-  
ferentemente al componente aromático policíclico, distin-  
guiendo entre aromáticos policíclicos y monocíclicos, así  
como entre aromáticos policíclicos e hidrocarburos alifá-  
ticos. Estos últimos adsorbentes selectivos se mencionarán  
y describirán de forma más completa más adelante, al espe-  
cificar adsorbentes adecuados para los diversos procedimien  
tos aquí indicados.

10

15

20

En general, es sabido que las técnicas de extracción  
con disolventes se han empleado más para la separación y  
recuperación de hidrocarburos aromáticos a partir de mez-  
clas hidrocarbonadas, en lugar de usar adsorbentes sólidos  
como agente de separación, en general debido a que, en el  
pasado, los sistemas de extracción líquido-líquido se han  
adaptado a las técnicas de tratamiento continuo más fácil-  
mente que los sistemas de adsorción sólido-líquido, aún

25

30

316948



cuando ciertos adsorbentes sólidos corrientes pueden tener mayor selectividad y capacidad para los hidrocarburos aromáticos que un volumen equivalente de un disolvente líquido. La razón principal por la que la separación por adsorción no ha sido aceptada más ampliamente en la industria de refinación de petróleos se basa en la incapacidad de la técnica para proporcionar un procedimiento que puede funcionar con facilidad, en régimen continuo. Así, en el procedimiento usual de adsorción en lecho fijo se interrumpe el flujo de material de alimentación que pasa al lecho de adsorbente, cuando el adsorbente queda saturado de adsorbato, declinando gradualmente la separación de adsorbato del material de alimentación, a medida que el adsorbente se aproxima a la saturación. Por tanto, no solo es discontinua la corriente de alimentación, sino que la corriente de producto recuperada del procedimiento usual de adsorción en lecho fijo varía continuamente de composición, durante todo el ciclo de adsorción-desorción. Tales procedimientos de adsorción en lecho fijo son difíciles de integrar en procedimientos continuos que funcionen aguas arriba y aguas abajo de la zona de adsorción, y son numerosos los problemas de control. Las técnicas de lecho móvil para circulación del adsorbente no son generalmente factibles con los materiales de alimentación líquidos, tales como los presentes materiales de alimentación, ya que durante el flujo en contracorriente del adsorbente sólido en relación al material de alimentación líquido tiene lugar un flujo axial y formación de canales de líquido por la masa de partículas sólidas. En el presente procedimiento se proporciona un procedimiento de adsorción líquido-sólido, en flujo continuo,

316948

23



en el que se evitan los problemas antes mencionados, asociados con el procedimiento usual de adsorción en fase líquido-sólido.

5 El adsorbente sólido proporcionado en la etapa de separación del procedimiento se selecciona tomando como base la composición del material de alimentación y el tipo de separación a efectuar. Cuando el producto final del procedimiento ha de ser todo el contenido de aromáticos presentes en el material de alimentación, se usa como adsorbente sólida en la zona de separación un adsorbente que no es selectivo para los aromáticos monocíclicos y bicíclicos, tal como gel de sílice, alúmina activa y ciertas formas de la clase de adsorbentes que comprende los aluminosilicatos metálicos cristalinos, deshidratados, que son capaces de retener selectivamente los hidrocarburos de tipo aromático, en general, pero no los hidrocarburos no aromáticos, y que también se denominan tamices moleculares zeolíticos. Cuando el aromático a recuperar se ha de restringir selectivamente a predominantemente el tipo policíclico, permitiendo que entre una proporción principal de los componentes aromáticos monocíclicos en la corriente de efluente de refinado, el adsorbente sólido es un material tal como carbono activo, que es selectivo para tales aromáticos policíclicos, en presencia de los hidrocarburos bencénicos alcohol-sustituídos.

10

15

20

25

30

Entre las formas típicas de este último tipo de adsorbente, carbono activo, se incluyen diversos carbones vegetales, especialmente los carbones preparados con cáscara de nuez, huesos de frutas y cáscaras de cápsulas de semillas. Uno de los adsorbentes de uso preferido es el carbón de cáscara de coco, activado, que tiene alto grado de selectividad y capa



5            ciudad para los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Otras  
fuentes adecuadas de carbones para la recuperación selec-  
tiva de aromáticos policíclicos son los residuos carboniza-  
dos de plantas leñosas, particularmente las maderas duras  
tales como arce, roble, teca, etc. Todavía otros carbones  
adecuados se preparan a partir de residuos de petróleo, ta-  
les como las colas carbonizadas que se recuperan de aceites  
petróliferos craqueados térmicamente, denominadas general-  
mente "carbón de petróleo". Las partículas de carbón se pre-  
10            paran preferiblemente a partir de materiales que, cuando se  
carbonizan, producen partículas de un intervalo de tamaños  
tal que pasen a través de aberturas de tamiz de 0,058 a  
aproximadamente 1,84 mm de anchura, y preferiblemente de  
aproximadamente 0,33 a aproximadamente 1,18 mm. Con el fin  
15            de reducir al mínimo la formación de canales durante la ope-  
ración de la etapa de separación del procedimiento, las par-  
tículas de adsorbente son, preferiblemente, de tamaño sus-  
tancialmente uniforme.

20            Entre ciertos otros adsorbentes que se pueden usar co-  
mo agente sólido para poner en contacto en la etapa de se-  
paración del presente procedimiento, y que no son selecti-  
vos respecto al tipo de hidrocarburo aromático que retiene  
el adsorbente a partir del material de alimentación hidro-  
carbonado mixto, se incluyen, por ejemplo, el gel de sílice  
25            deshidratado y la alúmina deshidratada, activados por  
calentamiento a una temperatura que no sea sustancialmente  
mayor de aproximadamente 550°C. Estos adsorbentes se prepa-  
ran por métodos muy conocidos en el ramo, a partir de los  
correspondientes soles de sílice y alúmina, por precipita-  
30            ción controlada de los geles. Así, el gel de sílice se pue

316948



de precipitar a partir de una solución acuosa de silicato  
sódico (vidrio soluble), por adición controlada de un áci-  
do mineral a la misma, hasta que el pH de la solución se  
haya reducido a menos de 7. El gel de alúmina se puede pre-  
5 preparar precipitando hidrogel de óxido de aluminio a partir  
de una solución acuosa de una sal de aluminio tal como clo-  
ruro de aluminio, por adición de un álcali o hidróxido amó-  
nico a la solución acuosa. Los geles se filtran, se lavan  
con agua y se secan por calentamiento durante varias horas  
10 a una temperatura de aproximadamente 110 a aproximadamente  
300°C. Los sólidos secos se activan por calentamiento a una  
temperatura de aproximadamente 300 a aproximadamente 550°C.  
En general, las partículas de gel se tamizan a través de  
tamices, para separar las partículas de tamaño sustancial-  
15 mente uniforme.

Todavía otra clase de adsorbentes que se pueden usar  
en la etapa de separación del presente procedimiento son  
los productos sintéticos denominados tamices moleculares,  
que comprenden adsorbentes del tipo de aluminosilicato  
20 metálico deshidratado, tal como se describe en la Patente  
U.S. 2.882.244, y denominados en la anterior patente "Zeolite X" que contienen aberturas de poro de aproximadamente  
13 unidades Ångstrom.

Entre otros adsorbentes del tipo de tamiz molecular  
25 se incluye la llamada variedad 10X de tamices moleculares  
que, igual que la variedad 13X, es también un aluminosili-  
cato metálico preparado por el método general de mezclar  
un gel de alúmina con un sol de sílice (producido por ejem-  
plo acidificando una solución acuosa de aluminosilicato  
30 sódico o potásico, hasta un pH de aproximadamente 7), uti-



lizando relaciones específicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2(\text{o K}_2)\text{O}/\text{SiO}_2$ .

Estos aluminosilicatos metálicos son las variedades, sometidas a intercambio de iones, de los aluminosilicatos metálicos preparados inicialmente por formación de un aluminosilicato sódico o potásico, donde el derivado metálico alcalino se suspende o lava con una solución acuosa de una sal del metal a introducir en la ceolita por intercambio de iones. Estos aluminosilicatos metálicos se producen en forma de cristales finamente divididos que, preferiblemente, se comprimen en una matriz de arcilla, para formar partículas sólidas porosas que, cuando se secan y activan a temperaturas de calcinación de 150 a aproximadamente 350°C, son los adsorbentes realmente utilizados en la presente etapa de separación del procedimiento. Las variedades 10X y 13X de estos tamices moleculares, y las técnicas para prepararlas, se describen con más detalle en las anteriores referencias de patentes.

Los anteriores adsorbentes del tipo de tamiz molecular, así como los adsorbentes seleccionados del grupo consistente en gel de sílice, alúmina activa y carbono activo, son materiales típicamente frágiles que son sensibles a la abrasión y reducción a polvos finamente divididos, cuando se usan en sistemas de lecho móvil para poner en contacto el adsorbente con el material de alimentación hidrocarbonado. Por tanto, bajo las condiciones que normalmente provocan la atrición, tal como un lecho móvil o un método de fluidización para poner en contacto en contracorriente las partículas de adsorbente con el material de alimentación en fase fluida, el adsorbente se reduci-

316948



5       ría rápidamente a una masa de partículas finamente dividi-  
das que presentan una resistencia excesiva al flujo de la  
corriente fluída. Por tanto, se proporciona un sistema pa-  
ra mantener el adsorbente sólido en un lecho fijo, mientras  
se mueve la corriente de fluido a través de las partículas  
de adsorbente, preferiblemente bajo condiciones de flujo  
en contracorriente, para efectuar la presente separación  
de componentes aromáticos a una velocidad razonable.

10       El adsorbato aromático se recupera del adsorbente  
por desplazamiento de los aromáticos adsorbidos con un de-  
sorbente, que se introduce en los poros de adsorbente cuan-  
do la relación molar entre desorbente y adsorbato es mayor  
de la unidad, y tiene lugar una acción de masas. Un méto-  
do sustancialmente continuo para efectuar las etapas alter-  
15       nativas de adsorción y desorción, de las fases de separa-  
ción y recuperación del procedimiento, en un par de lechos  
adsorbentes, se consigue mediante la llamada disposición  
de flujo de "reactor oscilante", que se ilustra en el dia-  
grama adjunto. En el sistema de reactor oscilante, se po-  
20       ne en contacto un lecho fijo de adsorbente sólido con el  
material de alimentación, para efectuar la adsorción de aro-  
máticos a partir de la corriente de material de alimenta-  
ción, al tiempo que se desorbe otro lecho fijo de adsor-  
bente que contiene aromáticos, adsorbidos del material de  
25       alimentación durante una etapa anterior del procedimiento,  
y el desorbente sólido experimenta la regeneración. Después  
de un periodo fijo de tiempo (determinado por el tiempo ne-  
cesario para la regeneración del adsorbente en la zona de  
desorción, y para desplazar al adsorbato aromático de las  
30       partículas de adsorbente), se intercambian la entrada de



material de alimentación y entradas de desorbente, y el de  
sorbente entra en la zona en la que se cargaba material de  
alimentación durante el ciclo anterior, mientras que el ma-  
terial de alimentación entra en la zona que contiene adsor-  
bente regenerado, que antes recibía desorbente. Después se  
intercambian alternativamente las dos cámaras (es decir,  
las zonas de adsorción y desorción), para proporcionar un  
flujo sustancialmente continuo de las corrientes de alimen-  
tación y desorbente.

El sistema de separación por reactor oscilante que  
se ilustra en el diagrama adjunto comprende dos lechos o  
columnas independientes, rellenos con el adsorbente sólido,  
en una de las cuales (la columna 26, en la etapa actual  
del procedimiento que se ilustra en el diagrama adjunto),  
se efectúa la adsorción, y en la otra (columna 27, en la  
misma etapa del procedimiento) experimenta simultáneamente  
la desorción el adsorbente gastado. Para fines de ilustración,  
las corrientes de tanto la alimentación como el desorbente  
se muestran entrando por las partes superiores de la zona de  
adsorción 26 y zona de desorción 27, respectivamente, descen-  
diendo ambas corrientes a través de los lechos fijos de adsorbente sólido.

La corriente de alimentación que contiene los compo-  
nentes aromáticos (generalmente de estructura monocíclica  
y policíclica mixta, en mezcla con mayores o menores pro-  
porciones de hidrocarburos alifáticos y/o nafténicos) se  
introduce por la tubería 24 en la tubería 28, que dirige  
la corriente de material de alimentación de entrada al re-  
cipiente 26, durante su uso como zona de adsorción. En la  
descripción del diagrama adjunto, la adsorción se está efec



5           tuando en el recipiente 26 y, para este fin, la válvula  
29 de la tubería 28 está cerrada, y la válvula 30 está  
abierta, permitiendo que la mezcla de material de alimen-  
tación entre por la parte superior del recipiente 26 y des-  
cienda a través del o de los lechos fijos de adsorbente sólido  
10           que se mantienen en la columna 26. A medida que des-  
ciende la corriente de alimentación a través del adsorben-  
te, los componentes aromáticos, de la corriente de alimen-  
tación, que se adsorben preferentemente, desplazan al desor-  
bente retenido por las partículas de adsorbente durante el  
anterior uso del recipiente 26 como zona de desorción. Se-  
gún cual de los adsorbentes antes descritos se utilice en  
los lechos 26 y 27, y de la finalidad del presente proce-  
dimiento, el adsorbente puede retener todos los compuestos  
15           aromáticos del material de alimentación, tanto de estruc-  
tura mono- como policíclica, dejando un refinado no adsor-  
bido que consiste en hidrocarburos nafténicos y alifáticos,  
el cual se retira del fondo del lecho de adsorción 26, por  
la tubería 31 y válvula 32, abierta, entrando después la  
20           corriente en la tubería 33, que está conectada a la tube-  
ría 31, al tiempo que la válvula 34 está cerrada para di-  
rigir la corriente de refinado a la tubería 33, para reti-  
rarla del procedimiento con un caudal controlado por la vál-  
vula 35.

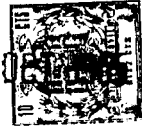
25           A medida que se adsorben aromáticos sobre el adsor-  
bente sólido mantenido en el lecho 26, actualmente en ad-  
sorción, la capacidad del adsorbente disminuye gradualmen-  
te, hasta que el adsorbente queda "gastado" o saturado de  
adsorbato aromático, como lo indica una gran elevación de  
30           la concentración de aromáticos en el efluente refinado. En

316948



este momento, el material de alimentación se desvía a la columna 27, que antes estaba en la etapa de desorción del procedimiento, cerrando la válvula 30 y abriendo la válvula 29. Simultáneamente se desvía de la columna 27 la corriente entrante de desorbente, hacia la anterior zona de adsorción 26, cerrando la válvula 36 y abriendo la válvula 41 de la tubería 40.

La desorción que tiene lugar en el recipiente 27 durante el periodo en el que la adsorción se efectúa en el recipiente 26, es la etapa del ciclo de separación en la que los aromáticos antes adsorbidos sobre las partículas sólidas de adsorbente, durante la etapa de adsorción, se recuperan de las mismas. Aunque la desorción se puede efectuar elevando la temperatura del adsorbente gastado, hasta un nivel al que el adsorbato aromático ya no quede retenido por el adsorbente, la desorción se efectúa preferiblemente cargando por separado en la zona de desorción un desorbente líquido o gaseoso, que desplace al adsorbato del adsorbente gastado, por el mecanismo basado en la ley de acción de masas, según la cual se rodea el adsorbente gastado con un exceso molar de desorbente, ya sea a la misma temperatura o a una temperatura mayor que la temperatura mantenida durante la etapa de adsorción, provocando la migración del adsorbato en el fluido desorbente intersticial que rodea a las partículas de adsorbente gastado. El adsorbato desorbido se recupera después del desorbente que comprende el efluente de desorción, por destilación fraccionada u otros medios, según el tipo de desorbente usado. El desorbente se introduce en la zona de desorción en cantidad suficiente para proporcionar una relación molar entre



316948

5 el desorbente total suministrado a la zona de desorción durante el transcurso de la etapa de desorción, y el adsorbato inicialmente presente en el adsorbente, por lo menos mayor que 1:1, hasta de aproximadamente 30:1, y preferiblemente con una relación molar entre desorbente y adsorbato comprendida entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 10:1.

10 Los desorbentes preferidos son los hidrocarburos que se adsorben sobre el adsorbente sólido con menos tenacidad que el componente adsorbato aromático del material de alimentación. La desorción resultante tiene lugar por el mecanismo del antes mencionado efecto de acción de masas. También se dá preferencia a los desorbentes que hierven a de 15 5,6 a 37,8°C por debajo del punto de ebullición final del adsorbato aromático. Son desorbentes típicos de este tipo los hidrocarburos aromáticos monocíclicos, particularmente los homólogos inferiores, que se pueden recuperar fácilmente del adsorbato, por destilación fraccionada. Así, el 20 benceno, tolueno, xileno, cumeno, etilbenceno, etc., son desorbentes especialmente preferidos, que se pueden cargar en la zona de desorción a sustancialmente la misma temperatura que la temperatura de adsorción, proporcionando así un funcionamiento substancialmente isotérmico del procedimiento global de separación.

25 Sin embargo, en el caso de algunos materiales de alimentación, y cuando se utilizan ciertos tipos de desorbentes, la velocidad de desorción puede ser insuficiente para efectuar la reactivación total del adsorbente a la misma 30 temperatura que en la etapa de adsorción, y durante el mismo periodo de adsorción. Entonces se eleva preferiblemente

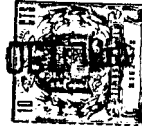


5 la temperatura de entrada de la corriente de desorbente, para proporcionar una diferencia de temperaturas entre las etapas de adsorción y desorción, comprendida entre 20 y aproximadamente 50°C, según factores tales como el tipo de adsorbente usado y los tipos de hidrocarburos aromáticos presentes en el material de alimentación.

10 Durante la adsorción de los aromáticos en el recipiente 26 de la zona de separación, el adsorbente se carga en la columna 27 a partir de fuentes exteriores de suministro, por la tubería 37, o a partir de recirculación interior a través de la tubería 38, como se ha descrito antes, con caudal controlado por la válvula 39.

15 El efluente de la columna de desorción, que contiene componente aromático desorbido (desorbato), se retira por la salida aguas abajo de la columna 27, por la tubería 31 que está conectada con la tubería 42, a la que fluye el efluente de desorción. El flujo del efluente de desorción (desorbato) de la tubería 31 a la tubería 45 de salida de desorbato se efectúa abriendo la válvula 43 y cerrando la 20 válvula 44 de la tubería 42, y la válvula 34 de la tubería 31.

25 La terminación de la etapa de desorción debe tener lugar, preferiblemente, sustancialmente al mismo tiempo que la saturación del adsorbente de la columna de adsorción, indicada por la aparición de adsorbato en el efluente de la columna de adsorción. Así, se deja entrar desorbente en la columna 26, abriendo la válvula 41 de la tubería 40 y cerrando la válvula 30 de la tubería 26, sustancialmente al mismo tiempo que el material de alimentación se introduce en 30 la columna 27 abriendo la válvula 29 y cerrando la válvula



316948

36.

5 Sin embargo, el funcionamiento de las válvulas que controlan el flujo de fluido efluente de las columnas 26 y 27 está preferiblemente algo retrasado, para permitir la eliminación de fluido intersticial que comprende material de alimentación procedente del lecho 26 (antes lecho de adsorción), antes de dejar entrar en la tubería 45 la corriente efluente. A medida que el desorbente fluye a la parte superior de la columna 26, se deja que la válvula 32 de la tubería 31 permanezca abierta hasta que aparece desorbato en el efluente de la columna 26, y se deja que las válvulas 34 y 44 permanezcan cerradas hasta la aparición de refinado procedente de la columna 27 y la aparición de desorbente en la corriente efluente de la columna 26, respectivamente, fluyendo así el material de alimentación residual de la columna 27 a la salida de la corriente de producto refinado (tubería 33). Después se cierra la válvula 32, se abre la válvula 44, y se cierra la válvula 43, dirigiendo a la tubería 45 el efluente de desorción (desorbato).

20 La corriente efluente de desorción, que comprende una mezcla de desorbato aromático y fluido desorbente, que circula por la tubería 45, se hace pasar a través del calentador 46, que eleva la temperatura del efluente de la zona de desorción a un nivel mayor que el punto de vaporización del desorbente. Esta última corriente, que sale del calentador 46 por la tubería 47, se transfiere mediante una bomba 48 y tubería 49 a la zona de destilación 50, donde se destila del adsorbato el desorbente. Se suministra calor adicional al residuo líquido que se acumula en la parte in



ferior de la zona de destilación 50, mediante el calderín 51. Cuando el desorbente es un hidrocarburo más volátil que el material de alimentación (el tipo preferido de desorbentes), los vapores que salen por la parte superior de la columna 50, por la tubería 52, son desorbente sustancialmente puro, que se licúa en el condensador 53 y pasa como condensado líquido al receptor 54. El desorbente recuperado se recircula en el procedimiento, separándolo, en cantidad controlada por la válvula 56, del fondo del receptor 54, por la tubería 55. La bomba 57 transfiere la corriente de desorbente de recirculación, desde la tubería 55 a la tubería 38, conectada a la tubería 37 de suministro de desorbente.

Los materiales recuperados del material de alimentación en la presente etapa de separación hierven dentro del intervalo de ebullición, relativamente estrecho, del material de alimentación, y se acumulan en la zona de destilación 50 como residuos de alto punto de ebullición. Las colas resultantes consisten en aromáticos tanto monocíclicos como policíclicos, que tienen cadenas laterales alcohólicas unidas al anillo aromático cuando el adsorbente utilizado en la zona de separación es un adsorbente no selectivo tal como gel de sílice, alúmina activa o un aluminosilicato metálico del tipo de tamiz molecular, y consisten predominantemente en aromáticos policíclicos cuando el adsorbente usado en la zona de separación es carbono activo. El adsorbato aromático recuperado se separa del fondo de la columna 50 por la tubería 58 y válvula abierta 59, y se transfiere mediante la bomba 60 por la tubería 61, a la tubería 62, que transfiere los alcoholaromáticos recuperados a la zona 63 de hidrodeshidratación catalítica.

La hidrodeshidratación se efectúa preferiblemente en presencia de un catalizador seleccionado según su actividad para promover la desalcoholación de hidrocarburos alcohil-aromáticos. Son catalizadores adecuados para este fin los metales nobles del grupo VIII de la tabla periódica (platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio), y particularmente el platino y paladio, compuestos con un óxido metálico refractario, incluyendo típicamente óxidos tales como alúmina, sílice, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de molibdeno y otros, así como óxidos metálicos mixtos tales como alúmina/óxido de circonio, sílice/alúmina, sílice/alúmina/óxido de circonio, alúmina/óxido de magnesio, etc. La proporción de componente catalítico activo en el compuesto, es decir, de metal noble del grupo VIII, es una variable importante de la composición y, en general, el catalizador debe contener de 0,01 a 3,0%, y preferiblemente de 0,1 a 1% en peso del metal noble del grupo VIII.

Las partículas de catalizador se distribuyen preferiblemente en la zona 63 de hidrodeshidratación en uno o más lechos fijos, soportados sobre platos perforados, u otros medios para distribuir el catalizador por toda la longitud del reactor. Según las condiciones de temperatura y presión mantenidas en la zona de reacción, se puede emplear también un sistema de lecho fluidizado o móvil para distribuir el catalizador en la corriente de material de alimentación. En la ilustración de la zona de procedimiento de hidrodeshidratación, en el diagrama adjunto, se representa, solo para fines ilustrativos, un tipo descendente de funcionamiento, utilizado en relación con un procedimiento en lecho fijo, enten

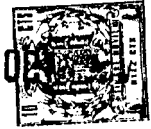


5 diéndose que también se puede emplear en la zona 63 un sistema ascendente a través de un lecho fijo, o los diversos sistemas alternativos anteriores de lecho móvil y lecho fluidizado. El material de alimentación que entra en la tubería 62 fluye a través del calentador 64, donde la temperatura del material de alimentación alcohol-aromático se eleva a la temperatura de hidrodeshalcolación deseada de aproximadamente 538 a aproximadamente 816°C, y preferiblemente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 649 y aproximadamente 760°C.

10 El material de alimentación a la reacción de hidrodeshalcolación se retira después del calentador 64 por la tubería 65, mediante la bomba 66, que eleva la presión de entrada de la alimentación a un nivel comprendido entre aproximadamente 20 y aproximadamente 66,6 atm manom., y preferiblemente comprendido entre aproximadamente 33,3 y aproximadamente 60 atm manom. El material de alimentación hidrocarbonado, bajo estas condiciones de hidrodeshalcolación, entra después en la zona de hidrodeshalcolación 63 por la tubería 67. Se introduce hidrógeno (preferiblemente en relación de contracorriente respecto al flujo del material de alimentación hidrocarbonado), para proporcionar la deseada atmósfera rica en hidrógeno en la zona de hidrodeshalcolación. El hidrógeno para este fin, y a la presión utilizada en la zona 63, se retira de la tubería 10 de suministro de hidrógeno, en cantidad determinada por la válvula 94, a través de la tubería 68, calentado hasta la temperatura de reacción necesaria en la zona 63 de hidrodeshalcolación por intercambio de calor en el calentador 69, y después se carga a la zona 63 por la tubería 70. El hidrógeno sin usar y los

316948

23



hidrócarburos de cadena corta, producidos por craqueo del material de alimentación alcohol-aromático durante la reacción de hidrodeshidratación, se retiran como mezcla de la parte superior de la columna 63, y se pueden retirar del

5 flujo del procedimiento por expulsión a la atmósfera, por la tubería 71 que contiene la válvula 72, pero, si se desea, la válvula 72 puede estar al menos parcialmente cerrada, dirigiendo la corriente de gas a la tubería 73 de recirculación, en cantidad controlada por la válvula 74. La bomba 75

10 de la tubería 73 devuelve el gas que contiene hidrógeno a la tubería 68, por la tubería de conexión 76, para fines de recirculación. Aunque el flujo en contracorriente de la corriente de hidrogeno a través del reactor relleno de catalizador es preferiblemente en contracorriente (por introducción de la corriente de gas en el fondo de la zona 63)

15 cuando el material de alimentación se introduce en la parte superior del reactor, ambos materiales de alimentación (hidrocarburo e hidrógeno) se pueden cargar, si se desea, en corrientes paralelas, para proporcionar un flujo en corrientes paralelas de las fases gaseosa e hidrocarbonada.

20

El producto de la reacción de hidrodeshidratación, consistente en una o más especies de hidrocarburos aromáticos, de los tipos del benceno, indano, tetralina, naftaleno y acenafteno, mezclados o individualmente, según la elección

25 de material de alimentación para la zona de hidrodeshidratación, se retira del fondo del reactor 63 por la tubería 77, se enfría en el cambiador de calor 78, y se lleva al recipiente receptor 79 por la tubería 80. Si el último producto consiste en hidrocarburos aromáticos mixtos, el producto se puede fraccionar por medios usuales, que no se ilus

30



tran, para recuperar las especies individuales, o se puede retirar directamente el producto del recipiente receptor, como producto utilizable, por la tubería 81 y válvula 82. Estos hidrocarburos consisten en aromáticos exentos de sus

5 tituyentes alcohólicos de cadena larga en el núcleo, y pueden contener aromáticos que contengan uno o más grupos alcohilo de cadena corta tales como metilo y etilo.

La mezcla de hidrocarburos aromáticos formados en la zona de hidrodeshidratación se puede dividir en tipos monocíclicos y policíclicos, en la columna de destilación 50, especialmente cuando tal separación de especies no es efectuada antes de la etapa de hidrodeshidratación del procedimiento. Para este fin, la mezcla formada por hidrodeshidratación se retira del recipiente receptor 79 por la tubería

10 83, y se transfiere mediante la bomba 84 a la tubería 24, que transporta la mezcla hidrocarbonada a la zona de separación, en la que los componentes alifáticos se retiran, como refinado, del deseado producto aromático desalcoholado, retirado de la zona de separación por la tubería 45, y descargado a la zona de destilación 50. Como alternativa, los hidrocarburos alifáticos ligeros de la mezcla se pueden cargar, junto con los componentes aromáticos mono- y policíclicos, directamente a la zona de destilación 50 desde la tubería 83 y bomba 84. La zona 50 de destilación fraccionada se puede hacer funcionar de forma que produzca una fracción

15 20 25 30 intermedia que comprende un extracto aromático monocíclico, principalmente benceno y sus homólogos alcohil-sustituídos de cadena corta, así como indano y tetralina, si están presentes, y una fracción de cola independiente que comprende una o más variedades de aromáticos policíclicos. La fracción



intermedia se separa de la columna 50 por la tubería 85, se licúa en el condensador 86, y se lleva al recipiente receptor 87 por la tubería 88, retirándose el producto, a medida que sea necesario, del receptor 87 por la tubería 89 y válvula 90.

5

El residuo de colas de alto punto de ebullición, de la columna 50, del que se han hecho hervir los aromáticos monocíclicos mediante el serpentín de calentamiento 51, y que comprende una o más especies de aromáticos policíclicos, según el material de alimentación inicialmente seleccionado, se separa como producto aromático policíclico de la tubería 58, por la tubería 91 y válvula abierta 92. La válvula 59 de la tubería 58 se cierra para dirigir los aromáticos policíclicos a la tubería 91, para retirarlos del procedimiento.

10

15

El uso del presente procedimiento, en el que se incluye la separación de los componentes alcohol-aromáticos de mezclas hidrocarbonadas que contienen estos aromáticos, usando un adsorbente sólido que se puede seleccionar para recuperar ya sea un adsorbato consistente en aromáticos monocíclicos y policíclicos mixtos, o solo aromáticos policíclicos, que después de la segunda etapa de reacción de hidrodesealcoholación del presente procedimiento producirán los correspondientes benceno y aromáticos policíclicos mixtos, o un producto consistente solamente en aromáticos policíclicos, tal como naftaleno. Si la demanda de benceno es menor que la demanda del mercado para naftaleno, de forma que solo se desee el producto naftaleno, más valioso, el presente procedimiento es lo suficientemente flexible para cumplir con las demandas del mercado, simplemente seleccionando el

20

25

30



5 adsorbente adecuado para proporcionar un adsorbato alcohol-  
aromático seleccionado, para su carga posterior a la reac-  
ción de hidrodeshidrogenación. Debido a que el hidrógeno es  
un reaccionante relativamente costoso del presente procedi-  
10 miento, y que el consumo de hidrógeno en el procedimiento  
global aumenta en proporción directa al número de moles de  
aromático cargado a la reacción de hidrodeshidrogenación, el  
consumo total de hidrógeno se puede reducir drásticamente,  
y se pueden aumentar sustancialmente los beneficios por  
15 unidad de material de carga, si el hidrógeno consumido se  
usa para producir los productos aromáticos más valiosos.

Se ha de recalcar que el tratamiento previo del mate-  
rial de alimentación alcohol-aromático por hidrorrefinación  
según uno de los procedimientos alternativos de la presente  
15 invención, es especialmente útil cuando la fracción alcohol  
aromática está contaminada con cantidades sustanciales de  
impurezas que contienen azufre y que contienen nitrógeno,  
cuya eliminación del adsorbato recuperado es conveniente,  
para reducir el consumo de hidrógeno y el envenenamiento del  
20 catalizador durante la etapa de hidrodeshidrogenación del  
presente procedimiento. También se puede desear tal trata-  
miento previo de hidrorrefinación para tratar el material  
de carga para la etapa de adsorción del procedimiento, en  
cuanto que las impurezas nitrogenadas y que contienen azu-  
25 fre, así eliminadas por hidrorrefinación, actúan también co-  
mo venenos en la etapa de adsorción, y reducen la capacidad  
de adsorción de los adsorbentes.

Los siguientes ejemplos se exponen para ilustrar más  
el procedimiento de la presente invención, y para indicar  
30 los beneficios de la aplicación del procedimiento a los ma-



teriales de alimentación usados en la presente invención.

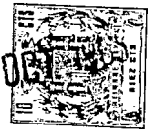
Ejemplo 1

5           Se usa una fracción hidrocarbonada de aceite ligero  
de ciclo, adecuada como combustible diesel, como material  
de alimentación en el siguiente procedimiento. Esta frac-  
ción tiene un índice de bromo igual a 6,4, y contiene 1,24%  
en peso de azufre total, 200 ppm de nitrógeno total, y tie  
10 ne otras características expuestas en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades del material de carga, aceite ligero de ciclo

15	Densidad a 15,6/15,6°C	0,888
	Intervalo de puntos de ebullición, °C <sup>1</sup>	
	Punto de ebullición inicial	205
	Más del 50%	260
	Punto de ebullición final	295
20	Punto de humo, mm, <sup>2</sup>	11,0
	Índice de luminómetro <sup>3</sup>	33,1
	Índice diesel <sup>4</sup>	30,1
	Composición, % en volumen	
	Saturados + olefinas	52,4
25	Aromáticos <sup>5</sup>	47,6
	j = 6	17,9
	j = 8	8,3
	j = 10	1,7
	j = 12	13,6
30	j = 14	4,4



$$j = 16$$

1,0

$$j = 18$$

0,7

- 5
- (1) Método ASTM D285-62
  - (2) Método ASTM D1322-59T
  - (3) Método ASTM D1740-60T
  - (4) Índice diesel = punto de anilina, °F x (141,5/dens. a 15/15°C - 131,5) x 0,01
  - (5) El valor de j es igual a su valor en la siguiente fórmula empírica:  $C_n H_{2n-j}$ .

10

Esta fracción se somete a un tratamiento preliminar de hidrorrefinación, cargando el material de alimentación a una temperatura de aproximadamente 482°C y a una presión de 40 atm manom. en un reactor de hidrorrefinación en lecho fijo, relleno con un catalizador consistente esencialmente en un compuesto de níquel (2,4% en peso) y molibdeno

15

(6,4% en peso), sobre una alúmina de gran área superficial que contenía menos de 1% de sodio. El material de alimentación se introdujo en el reactor de hidrorrefinación con una mezcla de hidrógeno nuevo (24 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de material de ali-

20

mentación) y gas de recirculación, para formar una mezcla en la concentración de hidrógeno es de aproximadamente 70%, introduciéndose el material de alimentación en el reactor a una presión de hidrógeno de 13,3 atm manom., y a una velocidad espacial horaria de líquido (volúmenes de líquido

25

por volumen de catalizador por hora) de aproximadamente 3. El producto contenía aproximadamente 29 ppm de azufre y 63 ppm de nitrógeno. La composición del producto no cambió, en lo que se refiere al contenido de aromáticos y parafinas.

30

La fracción líquida del producto resultante se intro-

316948

23



dujo después en una columna de separación del tipo de le-  
chos fijos múltiples, interconectados en serie, descrito  
en la Patente U.S. nº 2.985.589, y que contenía 24 lechos  
fijos de adsorbente sólido, consistente en partículas ac-  
5 tivadas de gel de sílice, de 0,83 a 0,54 mm de tamaño. El  
adsorbente sólido se desplazó con eficacia a través del  
material de alimentación, en relación simulada de flujo  
en contracorriente con el material de alimentación, que  
ascendía por los lechos fijos, desplazando por la columna,  
10 de forma equidistante y cíclica, las entradas y salidas  
de fluido de cada lecho, a través de la serie de lechos,  
con ayuda de un centro de distribución de fluido que com-  
prende una válvula rotatoria con un cierto número de lum-  
breras de entrada y salida, correspondientes al número de  
15 lechos fijos existentes en la columna de separación, es-  
tando descrito el método y aparato en la Patente U.S. nº  
3.040.777.

El desorbente utilizado en la etapa de separación  
para desplazar los aromáticos del adsorbente, fué benceno  
20 introducido con una relación entre desorbente y adsorbato  
comprendida entre 10 y 1 moles/mol.

Las fracciones refinada (parte no aromática, no ex-  
traída) y extracto, recuperadas del producto hidrorrefina-  
do, se caracterizan en la siguiente tabla 2.

316948

23

Tabla 2

Propiedades de los productos refinado y extracto recuperados por adsorción con sílice activada.

		<u>Carga (pro-</u> <u>ducto hidro</u> <u>rrefinado)</u>	<u>Extrac</u> <u>to</u>	<u>Refina-</u> <u>do</u>
5	Densidad a 15,6/15,6°C	0,876	0,978	
	Intervalo de puntos de ebullición, °C <sup>1</sup>			
10	Inicial	213	218	209
	Más del 50%	258	276	258
	Punto final	290	335	336
	Azufre total, ppm	310	2,31	97
	Nitrógeno total, ppm	103		
15	Composición, % en volumen			
	Parafinas	34,5	0,8	67,1
	Naftenos	20,7	0,5	27,1
	Aromáticos (% en volumen, total)	42,1	95,0	3,3
20	j = 6	14,3		29,1
	j = 8	4,9		38,5
	j = 10	1,8		6,2
	j = 12	14,8		5,2
	j = 14	4,6		10,7
25	j = 16	1,1		4,5
	j = 18	0,4		0,8

(1) Método ASTM D285-62

30 La anterior fracción extracto, separada por adsorción sobre adsorbente de gel de sílice activado, de la cual el 95% es aromático, se introdujo, a una temperatura de 677°C,

316948

23



5 junto con una corriente paralela de hidrógeno (88% en peso), a una presión de 20 atm manom y velocidad espacial horaria de líquido igual a 3,0, en un reactor de hidrodesealcoholación en lecho fijo, relleno con un catalizador en forma de esferas de 3,2 mm de diámetro, que contenían 0,30% en peso de platino soportado sobre una base de alúmina. El producto afluyente se enfrió para condensar los productos líquidos de los gases no condensables, que consistieron principalmente en hidrógeno e hidrocarburos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>. Una

10 proporción principal del producto hidrocarbonado líquido consistió en benceno y naftaleno, (aproximadamente 83%), formados por hidrodesealcoholación de sus derivados monoalcohólicos y polialcohólicos, presentes en el material de alimentación, y que tenían puntos de ebullición dentro del

15 intervalo de ebullición del material de alimentación. Los restantes componentes aromáticos del producto líquido aromático fueron los derivados metílico y etílico (predominantemente monosustituídos en el núcleo) del benceno y naftaleno.

20

### Ejemplo 2

En el experimento siguiente, los componentes aromáticos de alcoholnaftaleno, y la mayoría de los componentes que contienen nitrógeno y azufre presentes en un aceite ligero de ciclo, recuperado de un petróleo crudo del centro del continente, se extrajeron selectivamente con solo pequeñas cantidades de aromáticos monocíclicos en el extracto. El material de alimentación de que se partió para el procedimiento tiene las siguientes propiedades, indicadas

25

30 en la siguiente Tabla 3.

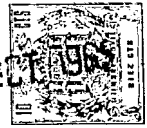


Tabla 3

Propiedades del aceite ligero de ciclo usado como mate-  
rial de carga

5	Densidad a 15,6°C	0,8785
	Azufre total, ppm en peso	555/585
	Nitrógeno total, ppm en peso	142
	Punto de congelación, °C	-28,9
	Intervalo de puntos de ebullición, °C	
10	Inicial	210
	Más del 10%	221
	Más del 50%	252
	Punto final	288
	Análisis, (1) % en peso de la parte de aromáticos y olefinas:	
15	Alcoholbencenos	20,86
	Indano + tetralinas	27,87
	Indenos	1,76
	Alcoholnaftalenos	44,70
	Acenaftenos + bifenilos	4,29
20	Deshidroantracenos	0,39
	Obenantrenos	0,12
	Análisis, (1) % en peso de la parte de parafinas y nafteno:	
	Parafinas	62
25	Naftenos monocíclicos	22
	Naftenos policíclicos	16

El anterior aceite ligero de ciclo se introdujo en el dispositivo de separación con flujo continuo en contracorriente, de lechos múltiples (contenía 24 lechos) y lechos móvil simulado, antes especificado en el Ejemplo 1, es

5 tando cada lecho relleno con 23 g de partículas de carbono activo del comercio, de 0,32 a 0,54 mm de diámetro transversal (tipo BPL, Pittsburgh Chemical Co.). El material de alimentación se introduce en la columna a 149°C, y a una presión de 10 atm. manom. Los aromáticos adsorbidos se desorbieron del carbono activo con venceno, usando una relación de flujo entre desorbente y adsorbato igual a 10:1. Se recuperaron, con los rendimientos y purezas indicados, los siguientes productos extracto y refinado (Tabla 4), que 10 tenían las propiedades indicadas.

Tabla 4

Productos recuperados por adsorción sobre carbono activo

	<u>Extracto</u>	<u>Refinado</u>
15		
	Recuperación, % en volumen de líquido:	
	Aromáticos, total	64,4      35,6
	No aromáticos	3,2      96,8
20	Tipos:	
	j = 6	16,3      83,7
	j = 12	99,3      0,7
	j = 12+	98,3      1,7
	Azufre total, % en peso	95,3      4,7
25	Nitrógeno total, % en peso	97,3      2,3
	Análisis del adsorbato, % en peso	
	j = 6	4,73
	j = 8	19,27
	j = 10	2,35
	j = 12	66,50
30	j = 14	6,38



j = 16 ,65  
j = 18 ,13

(1) Por análisis de espectrografía de masas

5 La anterior fracción extracto, que contenía predomi  
nantemente alcohilaromáticos policíclicos, extraídos selec  
tivamente del aceite ligero de ciclo, se somete a un trata  
miento de hidrorrefinación usando el catalizador y condi  
ciones de hidrorrefinación especificadas para la operación  
de hidrorrefinación del anterior Ejemplo 1, destinándose  
10 la severidad del tratamiento a la eliminación de contaminan  
tes nitrogenados y sulfurados, sin afectar a la composición  
o identidad de los componentes hidrocarbonados. El produc  
to hidrorrefinado contenía esencialmente los mismos compo  
nentes aromáticos, en sustancialmente la misma proporción  
15 que el material de alimentación, pero el contenido de azu  
fre y nitrógeno se redujo desde 0,076% en peso (76.000 ppm)  
de azufre total en la alimentación cargada a la unidad de  
hidrorrefinación, hasta 66 ppm de azufre; el contenido to  
tal de nitrógeno se redujo desde 142 ppm en el material de  
20 alimentación hasta menos de 5 ppm en el producto hidrorre  
finado.

El extracto tratado, ahora sustancialmente exento de  
contaminantes nitrogenados y sulfurados, se cargó después  
en un reactor de hidrodeshidratación, a 649°C, 33,3 atm  
25 manom. de presión, y velocidad espacial horaria de líquido  
igual a 2,5 volúmenes de material de alimentación por volu  
men de catalizador por hora. Se cargó simultáneamente hidró  
geno a la anterior presión y temperatura, en relación molar  
de 12:1, al fondo del reactor de hidrodeshidratación, y el  
30



5 efluente del reactor se retiró por la cabeza, a través de un condensador, enfriado por agua, para eliminar los vapores condensables, y luego se retiró del procedimiento. El relleno catalítico del reactor fué un compuesto de paladio/  
alúmina/sílice, en forma de gránulos de 3,18 x 3,18 mm, que contenía 0,35% en peso de paladio impregnado en un soporte consistente en 88% de  $\text{SiO}_2$  y 12% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El producto líquido se recuperó con un rendimiento del 88% en peso sobre el material de carga, y los grupos alcohilo separados de  
10 los núcleos aromáticos aparecieron como metano en el gas no condensable de las cabezas. En la siguiente Tabla 5 se especifica la distribución de productos según los tipos aromáticos:

15

Tabla 5

Aromáticos, % en peso:

	j = 6 (benceno)	1,8
	j = 8 (tetralina e indano)	2,6
20	j = 10 (indeno)	1,4
	j = 12 (naftaleno)	82,1
	j = 14 (acenafteno y bifenilo)	8,6
	j = 16 y 18 (antracenos)	5,5

25



## N O T A

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

- 10            1.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos aromáticos a partir de mezclas de hidrocarburos que contienen los derivados sustituidos por alcoholilo en el núcleo de los hidrocarburos aromáticos, cuyo procedimiento comprende poner en contacto la mezcla con un adsorbente sólido selectivo para los hidrocarburos aromáticos sustituidos por alcoholilo en el núcleo, desorber los hidrocarburos aromáticos alcohílicos adsorbidos desde el adsorbente sólido y someter el adsorbato recuperado a hidrodeshidroxilación en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrodeshidroxilación
- 15
- 20            consistente en un metal seleccionado del grupo que consta de las columnas de la izquierda de los grupos V y VI y los metales del grupo VIII de la Tabla Periódica soportado en un óxido metálico refractario.
- 25            2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por el uso de carbono activado como adsorbente sólido en la etapa de separación por adsorción del procedimiento para recuperar así por adsorción sustancialmente todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos alcohilados en la mezcla de hidrocarburos y someter después el adsorbato recuperado de hidrocarburos aromáticos policíclicos alcohila-
- 30

316948

23



dos a hidrodeshidratación.

5 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de hidrocarburos contiene, además de los derivados sustituidos por alcoholos indicados, impurezas naturales que contienen azufre y nitrógeno, esta mezcla es sometida en primer lugar a un tratamiento preliminar de hidrorrefinación en presencia de hidrógeno y un catalizador consistente en un metal del grupo VIII soportado por un óxido metálico refractario para convertir así las impurezas que contienen azufre y nitrógeno en sulfuro de hidrógeno y amoníaco, los cuales son separados con los gases volátiles presentes en el producto, los derivados sustituidos por alcoholos en el núcleo sustancialmente exentos de nitrógeno y azufre contaminantes son recuperados después separadamente a partir del producto hidrorrefinado por la operación de adsorción y los hidrocarburos aromáticos alcoholados recuperados resultantes son sometidos después a la reacción de hidrodeshidratación.

15 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de hidrodeshidratación es efectuada a una temperatura de 538° a 816°C y a una presión de 20 a 66,6 atmósferas, manométricas.

20 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque el adsorbente sólido es gel de sílice y el adsorbato recuperado consiste tanto en hidrocarburos aromáticos alcoholados monocíclicos como hidrocarburos aromáticos alcoholados policíclicos.

25 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque el adsorbente sólido es alúmina activada y el adsorbato recuperado consiste tanto en hidrocarburos aro



máticos policíclicos sustituidos por alcoholo como hidrocarburos aromáticos monocíclicos sustituidos por alcoholo.

5           7.- El procedimiento para recuperar hidrocarburos aromáticos a partir de una mezcla de hidrocarburos que contiene los derivados sustituidos por alcoholo en el núcleo de los hidrocarburos aromáticos y también impurezas naturales que contienen azufre y nitrógeno, cuyo procedimiento comprende someter inicialmente la mezcla a un tratamiento de hidrorrefinación en presencia de hidrógeno, un catalizador de hidrorrefinación y en condiciones de hidrorrefinación, con lo cual los compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en la mezcla de alimentación son convertidos en amoniaco y sulfuro de hidrógeno y el contenido de nitrógeno y azufre de la parte normalmente líquida del material de alimentación es sustancialmente reducido, poner después en contacto el producto hidrorrefinado resultante con un adsorbente sólido en condiciones por las que los componentes hidrocarbonados aromáticos alcoholados presentes en el producto hidrorrefinado son recuperados selectivamente de los componentes no aromáticos de la mezcla y someter los hidrocarburos aromáticos alcoholados recuperados a hidrodeshidratación en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrodeshidratación a una temperatura y presión suficientes para separar los sustituyentes alcohólicos de los hidrocarburos aromáticos alcoholados.

10

15

20

25

8.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento de hidrorrefinación es efectuado en presencia de un catalizador que contiene níquel.

30           9.- Un procedimiento para la producción de hidrocar-

316948

23



buros aromáticos a partir de una mezcla de hidrocarburos que contiene hidrocarburos aromáticos alcohilados monocíclicos y policíclicos que hierven en el margen de 204° a 343°C, además de impurezas naturales que contienen azufre y nitrógeno, cuyo procedimiento comprende someter dicha mezcla a un tratamiento preliminar de hidrorrefinación en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrorrefinación, separar sulfuro de hidrógeno y amoniaco de los productos de la reacción de hidrorrefinación, poner después en contacto el producto hidrorrefinado resultante de contenido de azufre y nitrógeno reducido con sílice activada obtenida en condiciones de adsorción de sorber un adsorbato que comprende tanto componentes aromáticos monocíclicos como policíclicos en la mezcla con un hidrocarburo aromático monocíclico producido en la etapa subsiguiente de reacción de hidrodeshalcolación para formar así un efluente de desorción que comprende adsorbato de hidrocarburos aromáticos monocíclicos y policíclicos del material de alimentación y un desorbente de hidrocarburos aromáticos monocíclicos, someter dicho efluente de desorción a hidrodeshalcolación en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrodeshalcolación, fraccionar la mezcla producida resultante de la etapa de reacción de hidrodeshalcolación para separar un producto hidrocarbonado aromático policíclico de una fracción más volátil que comprende un hidrocarburo aromático monocíclico sustancialmente desalcoholado y cargar una cantidad de desorbente de dicha fracción más volátil para llevarla a contacto con el gel de sílice que contiene hidrocarburos aromáticos adsorbidos como dicho desorbente.

10.- Un procedimiento para la producción de hidrocar

316948

23 OCT 1965



buros aromáticos.

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

La presente Memoria consta de cuarenta y ocho hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

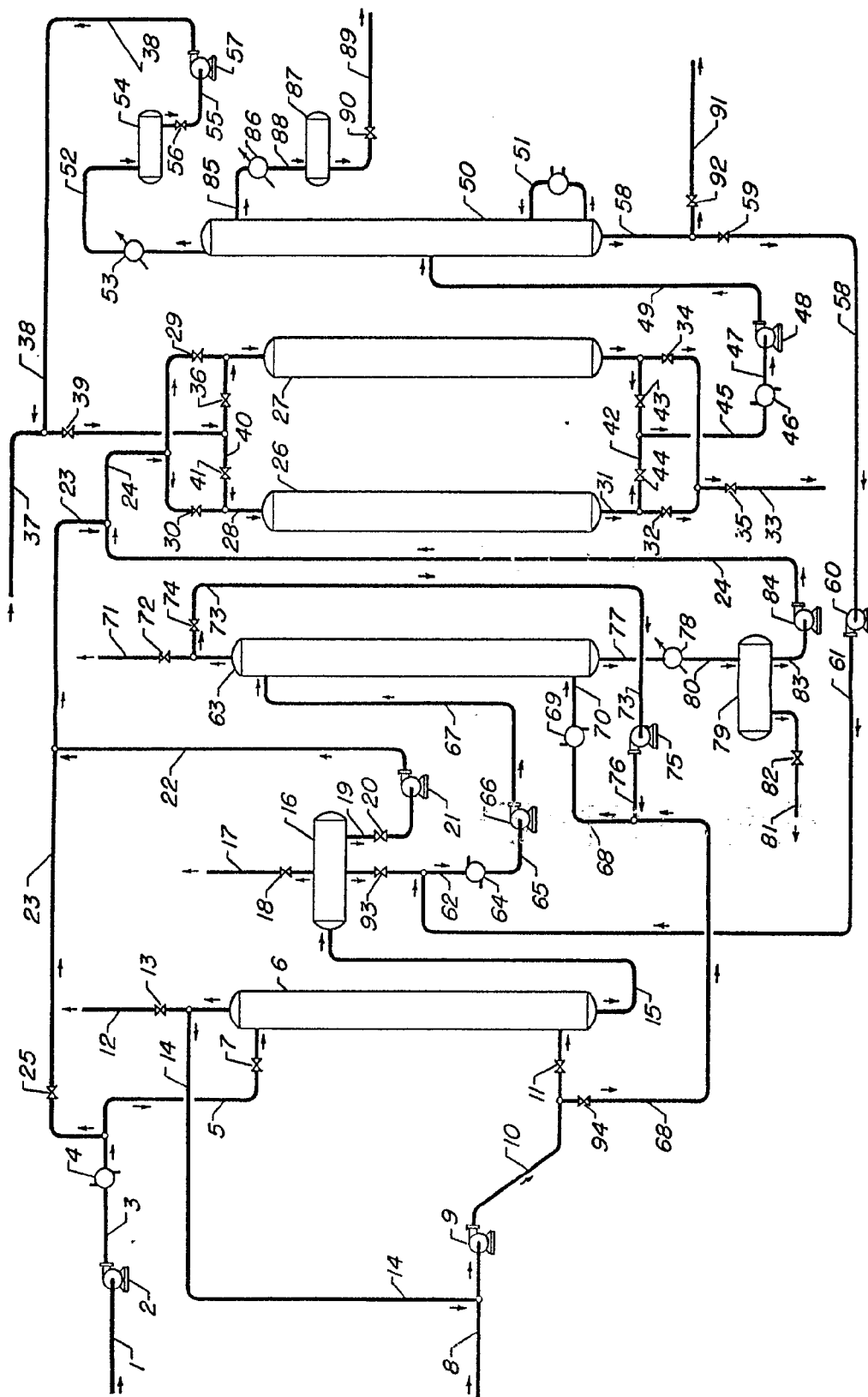
Madrid, 23 OCT. 1965

P. A.

Alberto de Llanusa  
Por Foda



316948

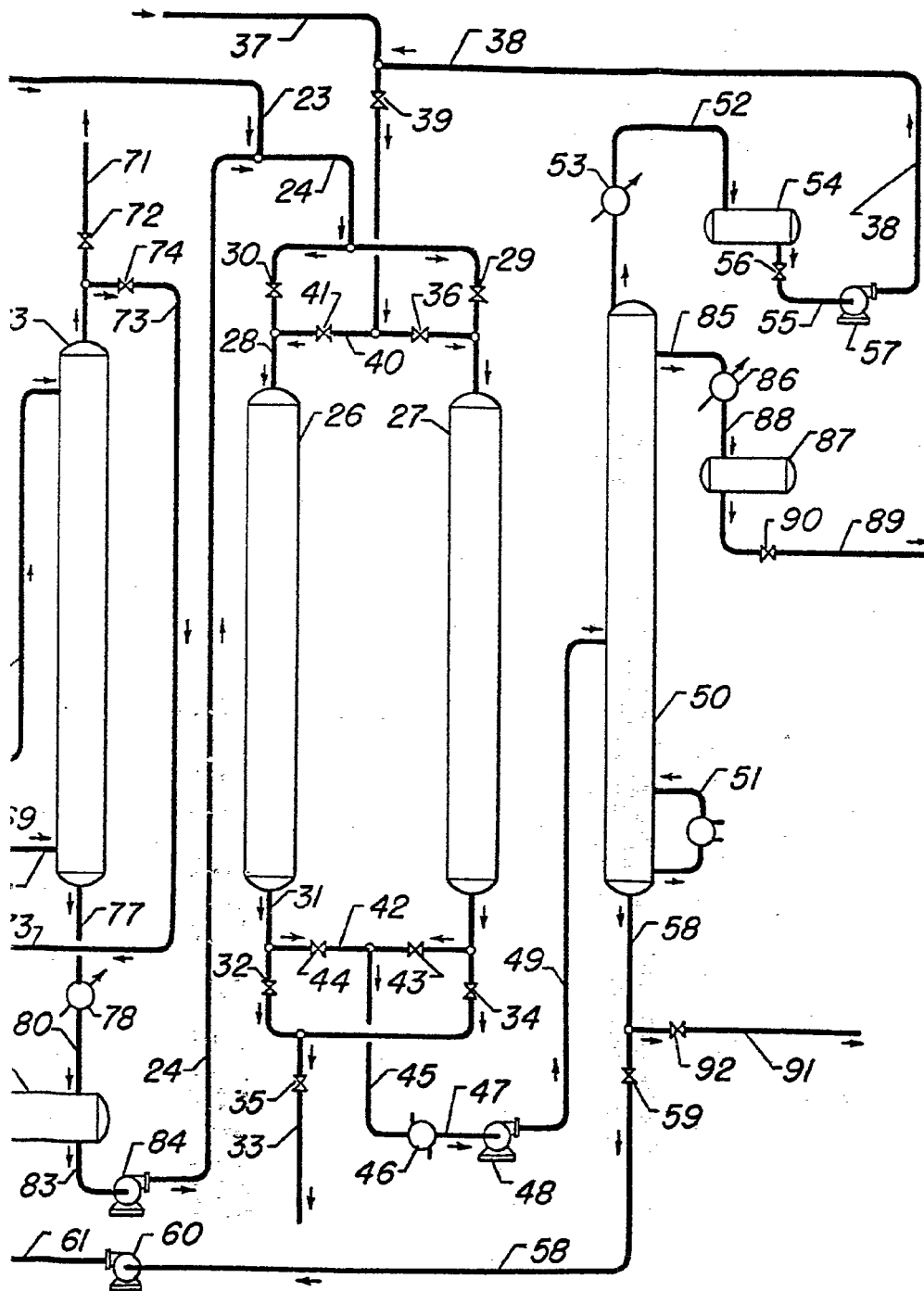


Alberto de Frabetti  
Prod. Frabetti





316948



*Alberto de Elizaburu*  
Por Fichas