



329427

27 SEP.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 23 de Julio de 1.966, con el núm. 329.427
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE NAFTA LIGERA"

=====

Este invento se refiere a procedimientos de conversión de hidrocarburos, y particularmente se refiere a la conversión de naftas ligeras en hidrocarburos alifáticos saturados C_1 a C_4 y en hidrocarburos aromáticos.

5

Los hidrocarburos presentes en la nafta ligera (por ejemplo que tienen un margen de punto de ebullición dentro del margen de 40 hasta un punto de ebullición superior desde 110 a 180°C), en particular hidrocarburos C_5 a C_9 pueden ser convertidos en gran parte, por craquización térmica a temperaturas de 700-900°C, en hidrocarburos C_2-C_4 insatu-

10



5 rados gaseosos y proporciones secundarias de metano e hidrógeno. Dependiendo de la composición del material de alimentación de nafta ligera y de las condiciones del proceso, del 20 al 25% en peso de la nafta puede ser convertida en etileno, del 35 al 55% en metano, propileno e hidrocarburos C_4 insaturados; y del 20 al 30% en hidrocarburos líquidos, la denominada "nafta craquizada" que en la mayor parte de los casos tiene un mayor contenido en aromáticos que la nafta original. Las naftas craquizadas así obtenidas son útiles como combustibles para motores de gasolina, debido a su contenido en aromáticos algo más alto. Sin embargo, no son muy apropiadas como material de partida para la recuperación de aromáticos puros, ya que aunque ha sido aumentado el contenido en aromáticos, éste no es todavía suficientemente alto para la producción económica de aromáticos. La presencia de hidrocarburos insaturados causa también dificultades en la extracción. Entre los productos gaseosos obtenidos en el proceso de craquización, el etileno y el butadieno son particularmente valiosos como materiales de partida para procesos de síntesis química. El valor de los otros productos gaseosos está limitado generalmente a su utilización como combustibles.

10

15

20

La nafta craquizada después de la separación de los gases desde la misma, puede ser sometida a hidrogenación catalítica bajo presión y suaves condiciones de temperatura, para saturar las olefinas presentes en la nafta craquizada y acrecentar así su valor como material de partida para la extracción de aromáticos desde la misma. Después de dicha extracción, el líquido remanente puede ser reciclado a la etapa de craquización térmica. Sin embargo, el contenido en aromá

25

30

ticos de la fracción líquida así tratada no es todavía su-
ficientemente alto para proporcionar un manantial práctico
de aromáticos .

5 En otro procedimiento conocido para la recuperación
de aromáticos y de olefinas de bajo punto de ebullición, el
material de partida es un destilado de aceite que contienen
naftenos el cual, en fase de vapor, es sometido a un trata-
miento de reforma catalítica con el cual los naftenos son
convertidos en aromáticos, siendo sometida subsiguientemente
10 la mezcla de reacción a un proceso de craquización no catalí-
tica con el fin de que las parafinas que tengan un punto de
ebullición más alto que los aromáticos, y también cualquier
nafteno remanente, puedan ser convertidas en olefinas y para-
finas de punto de ebullición relativamente más bajo, siendo
15 separada después de esto la mezcla de reacción por rectifica-
ción en una fracción de alquitran, en una fracción aromática,
en fracciones que consisten en parafinas y olefinas, y en hi-
drocarburos gaseosos.

Para recuperar los aromáticos puros, la fracción ar-
20 mática así obtenida es sometida ulteriormente a un tratamien-
to de extracción para efectuar una separación entre los no
aromáticos todavía presentes en la fracción aromática y los
aromáticos que forman una solución con el agente de extracción.

El invento proporciona un procedimiento para obtener
25 a partir de nafta ligera una fracción líquida que contiene una
proporción acrecentada de compuestos aromáticos que puedan ser
recuperados de la fracción por un simple proceso separatorio
que es más barato que la extracción con disolvente, por ejemplo
por rectificación, y también para obtener a partir de dicha
30 nafta ligera hidrocarburos saturados gaseosos que consisten



sustancialmente en hidrocarburos C_2-C_4 . Dichos hidrocarburos saturados son particularmente útiles para la preparación de etileno por craquización térmica (craquización con vapor de agua) produciendo un producto que contiene
5 solo una pequeña proporción de subproductos menos valiosos, tales como propileno. El procedimiento de acuerdo con el invento tiene la ventaja adicional de la flexibilidad por el hecho de que controlando las condiciones de reacción se pueden controlar las proporciones de aromáticos y de hidrocarburos gaseosos en el producto.
10

El invento consiste en un procedimiento para la conversión de nafta ligera que comprende poner en contacto la nafta ligera con hidrogeno en presencia de un catalizador apropiado para la deshidrogenación de materiales orgánicos bajo condiciones de temperatura y de presión y proporciones
15 de hidrógeno a nafta ligera tales que al menos la mitad de la nafta ligera es convertida en hidrocarburos C_1-C_4 saturados; y la parte restante es convertida en un líquido que tiene al menos 70% en peso de aromáticos, consistiendo la parte restante principalmente en hidrocarburos C_5 saturados.
20

En la reacción de conversión de hidrocarburos de acuerdo con el invento tienen lugar dos reacciones, siendo una de las reacciones la denominada reacción de hidrorreforma catalítica que conduce a la formación de aromáticos por
25 deshidrogenación de naftenos C_6-C_8 , por isomerización de naftenos con 5 átomos de carbono en el anillo a naftenos con 6 átomos de carbono en el anillo seguido por deshidrogenación y también por ciclización con deshidrogenación simultánea ó concomitante de parafinas. La otra reacción es una reacción
30 de hidrocraquización de parafinas a hidrocarburos C_1-C_4 sa-

27 SEP 1942



turados de punto de ebullición más bajo.

Las condiciones bajo las que tiene lugar el tratamiento con hidrógeno de la nafta ligera de acuerdo con el invento son diferentes de aquellas bajo las que se efectúa generalmente la hidrorreforma de la nafta, conduciendo a un producto diferente.

El objeto de la hidrorreforma de naftas es la formación de aromáticos, en particular tolueno y xileno, y la isomerización de hidrocarburos líquidos en esta nafta; este procedimiento bien conocido dá lugar a desprendimiento de hidrógeno y es controlado de manera que la cantidad de hidrocarburos gaseosos formados sea lo más pequeña posible.

En el tratamiento con hidrógeno de acuerdo con el invento se forman similarmente aromáticos, pero contrariamente a la hidrorreforma propiamente dicha, el presente procedimiento efectúa además, por un aumento de temperatura, la conversión en hidrocarburos C_1-C_4 saturados gaseosos de una gran proporción de los hidrocarburos no aromáticos líquidos presentes en el material de partida, unido con absorción de hidrógeno.

El tratamiento con hidrógeno implica en general el consumo total de un poco de hidrógeno, a saber de 0 a 3% en peso; calculado sobre la cantidad de nafta tratada, dependiendo de la composición de la nafta original y de la proporción entre los aromáticos y los productos gaseosos formados. Cuanto mayor es el consumo de hidrógeno más aumenta la cantidad de gas formado. Además, si en el tratamiento con hidrógeno se utiliza una temperatura más alta, la proporción de benceno a sus homólogos en el liquido resultante que contiene aromáticos puede ser controlada para aumentar la proporción de ben-



ceno.

Las conversiones deseadas se efectuan con utilizacion de catalizadores de deshidrogenacion normales para materiales organicos, a saber catalizadores metalicos tales como Cr, Mo, Pt, Pd, u otros metales nobles, soportados sobre un portador. Se da preferencia a la utilizacion de catalizadores de platino activo, con el platino aplicado, en una cantidad entre 0,1 y 2% en peso, a un material de soporte que consiste principalmente en alúmina o sílice o en una mezcla de alúmina y sílice.

Las condiciones de temperatura y presión y la proporción de hidrógeno a nafta en el tratamiento con hidrógeno se escogen de manera que el contenido en aromáticos en la fracción líquida resultante al menos del 70% en peso-consistiendo por lo demás esta fracción principalmente en hidrocarburos C_5 saturados- y que, al mismo tiempo, al menos la mitad o más del material de partida original es convertida en hidrocarburos C_1-C_4 saturados gaseosos. Las presiones necesitadas para lograr este resultado pueden ser, por ejemplo, de 15 a 90 atmósferas, preferiblemente de 25 a 60 atmósferas, siendo la proporción molar de hidrógeno a nafta de 4 a 20, mientras que las temperaturas finales pueden estar, por ejemplo, dentro del margen de 550 a 600°C; la nafta ligera puede ser hecha pasar sobre el catalizador a una velocidad espacial de 0,5-10 V/V/hora.

Al comienzo del tratamiento con hidrógeno la temperatura puede ser más baja que las indicadas anteriormente, ya que la formación de aromáticos transcurrirá a temperaturas de 450 a 525°C, pero con el fin de efectuar la conversión de la mayor parte de las parafinas que no pueden ser



2790

convertidas en aromáticos, en hidrocarburos C_1-C_4 saturados gaseosos, es necesario entonces aumentar la temperatura en 100 a 500°C hacia el final del tratamiento con hidrógeno .

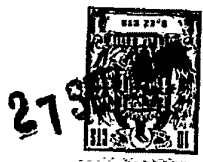
5 Por esto será ventajoso efectuar el tratamiento con hidrógeno en etapas sucesivas trabajando cada etapa con un tipo diferente de catalizador, si así se desea, manteniéndose una temperatura y/o una presión relativamente bajas en la primera o primeras etapas, una temperatura y/o una presión más altas en las etapas finales. El tratamiento con hidrógeno se puede efectuar con la masa de catalizador presente en forma de un lecho fluido o un lecho fijo.

10 El procedimiento de acuerdo con el invento tiene la ventaja de producir un líquido con alto contenido en aromáticos valiosos y eliminar la necesidad de recuperar estos aromáticos por extracción, ya que bastará una separación más simple y menos costosa, a saber por rectificación.

15 Un procedimiento de separación de esta clase, en el que se utiliza la destilación, se puede llevar a cabo por ejemplo, en una primera etapa, produciendo un producto de cabezas que consiste en benceno y en hidrocarburos no aromáticos y un producto de colas susceptible de nueva separación en tolueno como producto de cabezas y en xileno contaminado con etil benceno como producto de colas del mismo.

20 La mezcla obtenida como fracción de cabezas en la primera rectificación puede ser utilizada para la recuperación de benceno puro de una manera conocida sometiéndola a destilación azeotrópica con un líquido auxiliar, por ejemplo acetona.

25 Con el fin de producir etileno, los hidrocarburos gaseosos saturados obtenidos en el tratamiento con hidrógeno son so-



metidos a craquización térmica . Antes de la craquización propiamente dicha el metano y el hidrógeno, que no contribuyen a la formación de etileno, pueden ser separados desde de estos gases.

5 El material de partida utilizado en el tratamiento con hidrógeno de acuerdo con el invento no necesita estar enteramente exento de compuestos de azufre. Así una nafta ligera con un contenido en azufre de por ejemplo 1.000 ppm puede ser tratada en tal estado . Aunque entonces se forma-
10 rán ligeramente menos aromáticos, la cantidad de hidrocarburos gaseosos que puede ser craquizada para producir etileno será mayor.

Los dibujos y la descripción anejos ilustran el invento.

15 En el procedimiento esquemáticamente ilustrado en la figura 1 de los dibujos anejos, la nafta es suministrada a través del conducto 1 al reactor R en el cual se efectua el tratamiento con hidrógeno bajo presión.

20 La mezcla de reacción así formada es hecha pasar a través del conducto 2 a un separador S_1 en el cual los gases son separados de la fracción líquida después de enfriar. La fracción líquida resultante es hecha pasar a través del conducto 3 a una columna separadora D, cuya fracción de cabezas consiste en gases todavía disueltos, y cuyo producto de colas líquido es hecho pasar a una siguiente columna rectificadora D_2 a través de un conducto 4. En esta columna se efectúa una separación de benceno y de hidrocarburos no aromáticos principalmente C_5 - descargados a través del conducto 6- desde el tolueno y el xileno de mayor punto de ebullición, siendo enviada la mezcla de tolueno
25
30



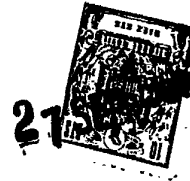
5 y xileno a través del conducto 5 a una columna rectificadora D_3 , cuya fracción de cabezas, que fluye a través del conducto 7, es tolueno, y cuyo producto de colas, separado a través del conducto 8, es xileno asociado con algo de etil benceno.

La mezcla de benceno y de parafinas separada como fracción de cabezas de la columna D_2 puede ser separada de manera conocida por destilación, por ejemplo con acetona como líquido auxiliar, para recuperar benceno puro.

10 La mezcla gaseosa de hidrógeno y de hidrocarburos C_1-C_4 saturados a descargar del separador S_1 es enviada, a través del conducto 9, a un separador S_2 en el cual el hidrógeno es separado de los hidrocarburos por enfriamiento. Este hidrógeno, nuevamente comprimido si es necesario por el compresor P , es reciclado al reactor R .

15 Los hidrocarburos a descargar del separador S_2 y también los hidrocarburos recuperados como fracción de cabezas en la columna de destilación D_1 , son hechos pasar, a través de los conductos 10 y 11, respectivamente, a la unidad craquizadora K_1 , en la que el etano, el propano y el butano son sometidos a un proceso de craquización térmica no catalítica en el que se forma etileno; siendo enviada la mezcla de reacción resultante a un separador de gas S_3 a través del conducto 12.

25 El etileno producido es descargado a través del conducto 13 y el etano no convertido es enviado a la unidad craquizadora de etano K_2 a través del conducto 14. La mezcla de gas craquizada es enviada al separador de gas S_3 a través del conducto 16. A través de los conductos de descarga 15, de los cuales solo se muestra uno, los gases residuales que consisten sustancialmente en una mezcla de metano, propileno y pro



pano son separados del sistema. Si se desea, estos gases residuales pueden ser devueltos a un craquizador térmico tanto antes como después de que hayan sido separados en sus constituyentes.

5 El procedimiento ilustrado en la figura II de los dibujos anejos difiere del procedimiento de acuerdo con la figura I en que el tratamiento con hidrógeno se efectúa en varios reactores dispuestos en serie, (designados como R_1 y R_2) y en que la mezcla gaseosa de hidrocarburos C_1-C_4 saturados, descargada del separador S_2 y de la columna separadora D_1 a través del conducto 11 es enviada primeramente a un separador de gas S_4 para la separación de metano, de manera que la carga sobre los craquizadores será mas ligera. La fracción de metano, que siempre contiene todavía componentes que pueden ser craquizados para producir etileno, es enviada entonces al separador de gas S_3 a través del conducto 15 18. La fracción C_2-C_4 a descargar del separador S_4 es alimentada al craquizador K_1 a través del conducto 17.

El reactor R_1 puede contener un catalizador más específicamente apropiado para la formación de aromáticos, por ejemplo Pt sobre Al_2O_3 , activado o no por una pequeña cantidad de un halógeno (Cl, F), mientras que el reactor R_2 puede contener un catalizador más específicamente adaptado para la hidrogenación destructiva de las parafinas, por ejemplo 25 Pt sobre Al_2O_3 , activado por una pequeña cantidad de metales alcalinos o alcalinotérreos, o Pt sobre SiO_2 . Es también posible elevar la temperatura en el reactor R_2 ligeramente por encima del nivel mantenido en el reactor R_1 , por ejemplo 50°C por encima de este nivel.

30 Ya que las reacciones de deshidrogenación son en-



dotérmicas, la temperatura de reacción a la variación de temperatura en el reactor R_1 pueden ser controladas según se desee por el suministro de calor, mientras que en el reactor R_2 se puede aplicar si es necesario enfriamiento, para retirar el calor generado en la hidrocrackización de las parafinas y olefinas.

Los procedimientos representados en las figuras I y II muestran solo los principios de operación. En la práctica se utilizan varios reactores en el tratamiento con hidrógeno, siendo retirados estos periódicamente de la operación con el fin de regenerar el catalizador que haya resultado inactivo en el reactor, por ejemplo, debido a la deposición de carbono.

Además, en general se encontrará necesario aplicar hidrógeno de repuesto, ya que en el tratamiento con hidrógeno, se consume el hidrógeno en una cantidad de 0 a 3% en peso de la alimentación.

Se dan los siguientes ejemplos del invento:

Ejemplo I: En el aparato representado en la figura I, una nafta con un margen de ebullición de 40-160°C fué llevada primeramente sobre un catalizador de platino sobre alúmina (0,6% en peso de Pt, 0,66% en peso de Cl) a una velocidad espacial de 1-1,5 V/hora junto con una cantidad quintuple de hidrógeno (calculado en moléculas gramo) a una temperatura de 565°C y a 30 atmósferas.

Por cada 100 gramos de alimentación, este tratamiento con hidrógeno produjo 68 gramos de hidrocarburos C_1-C_4 gaseosos, a saber:

11 gramos de CH_4 ; 20 gramos de $C_2 H_6$; 26 gramos de $C_3 H_8$; 11 gramos de $C_4 H_{10}$ que, juntamente con vapor de agua;



fueron alimentados al craquizador térmico K, y fueron craquizados allí a una temperatura de 800°C. La mezcla de reacción craquizada fué hecha pasar al separador de gas S₃, desde el cual 21,6 gramos de etano fueron enviados, a través del conducto 14, al craquizador de etano K₂, para ser sometidos de nuevo a un tratamiento de craquización, efectuado a una temperatura de 820°C.

Eventualmente, la separación del gas produjo, por cada 100 gramos de la nafta original, 29,2 gramos de etileno, más gases residuales que consistían en una fracción de hidrógeno y metano (23,8 gramos), una fracción de propileno y propano (11,5 gramos) y una fracción de butileno-butano (2,9 gramos). La fracción líquida (34 gramos) obtenida en el tratamiento con hidrógeno, que tenía un contenido en aromáticos de 87,6%, puede ser separada en:

5,3 gramos de benceno; 13,1 gramos de tolueno; 11,4 gramos de xileno y etil benceno; 4,2 gramos de no aromáticos, consistente principalmente en hidrocarburos C₅ saturados y en una pequeña cantidad de hidrocarburos de más de C₅.

Si la nafta original fuese craquizada directamente, es decir sin haber sido sometida al tratamiento con hidrógeno, esto hubiera dado como resultado la producción de:

23,5 gramos de etileno; 15,5 gramos de metano más hidrógeno; 18,5 gramos de propileno más propano; 11,5 gramos de hidrocarburos C₄, y 26 gramos de nafta craquizada con un contenido en aromáticos de 43%.

Ejemplo II: De la misma manera que se describe en el ejemplo I, fué tratada una nafta con un margen de ebullición de 40-116°C.

Después del tratamiento con hidrógeno, cada 100 gra-



mos de la nafta original produjeron 64 gramos de hidrocarburos C_1-C_4 gaseosos, a saber:

10 gramos de CH_4 ; 19 gramos de $C_2 H_6$; 24 gramos de $C_3 H_8$ y 11 gramos de $C_4 H_{10}$.

5 Después de la craquización térmica estos produjeron 27,9 gramos de etileno y gases residuales que consistían en una fracción de hidrógeno y metano (21,7 gramos), una fracción de propileno y propano (10,9 gramos) y una fracción de butileno-butano (2,9 gramos).

10 La fracción líquida (37 gramos) obtenida después del tratamiento con hidrógeno, que tenía un contenido en aromáticos de 89%, pudo ser separada en:

9,3 gramos de benceno; 16,9 gramos de tolueno; 6,7 gramos de xileno más etil benceno y 4,1 gramos de no aromáticos, consistentes principalmente en hidrocarburos C_5 , y el resto en hidrocarburos de más de C_5 .

15 Si esta nafta hubiese sido sometida directamente a craquización térmica, sin haber sido sometida al tratamiento con hidrógeno, los productos resultantes hubieran sido:

20 24,5 gramos de etileno; 14 gramos de metano más hidrógeno; 20,5 gramos de propileno más propano; 12 gramos de hidrocarburos C_4 y 23 gramos de nafta craquizada con un contenido en aromáticos de 20%.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 26 de julio de 1.965 con el número 65-09667, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

27 SEP



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:

5 1.- Un procedimiento para la conversión de nafta ligera, que comprende poner en contacto la nafta ligera, con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado para la deshidrogenación de materiales orgánicos bajo condiciones de temperatura y presión y con una proporción de hidrógeno/nafta ligera tales que al menos la mitad de la nafta ligera es convertida en hidrocarburos C_1-C_4 saturados y la parte
10 restante en un líquido que tiene al menos 70% en peso de aromáticos, consistiendo la parte restante principalmente en hidrocarburos C_5 saturados.

15 2.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual dicho catalizador de deshidrogenación comprende de 0,1 a 2% en peso de platino, soportado en un portador de alúmina, sílice o alúmina-sílice.

20 3.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, que es llevado a cabo en dos etapas, la primera etapa en presencia de un catalizador que comprende platino sobre alúmina activado por halogeno; y en la segunda etapa en presencia de un catalizador que comprende platino sobre alúmina activado por un metal alcalino o alcalino térreo, o en presencia de un catalizador que comprende platino sobre sílice.

25 4.- Un procedimiento como se reivindica en uno cualquiera de los puntos 1 a 3 en el cual la presión de reacción está comprendida entre 15 y 90 atmósferas la temperatura de reacción, al menos al final del proceso está comprendida entre 550 y 600°C, y la proporción molar hidrógeno/nafta lige-

30

27 SEP 1966

ra es mantenida en el margen de 4,20, y la velocidad espacial está comprendida entre 0,5 y 10 V/V/hr.

5 5.- Un procedimiento como se reivindica en uno cualquiera de los puntos 1 a 4 en el cual el producto líquido que contiene compuestos aromáticos es fraccionado para recuperar dichos compuestos aromáticos del mismo.

6.- un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el producto de hidrocarburo C_1-C_4 saturado es craquizado térmicamente a etileno.

10 7.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 6, en el cual el hidrocarburo C_1-C_4 saturado producido es tratado para separar metano antes de dicha craquización térmica.

15 8.- Un procedimiento para la conversión de nafta ligera.

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

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

Madrid,

27 SEP. 1966

P.A.

Alberto del Encinar

PBG.

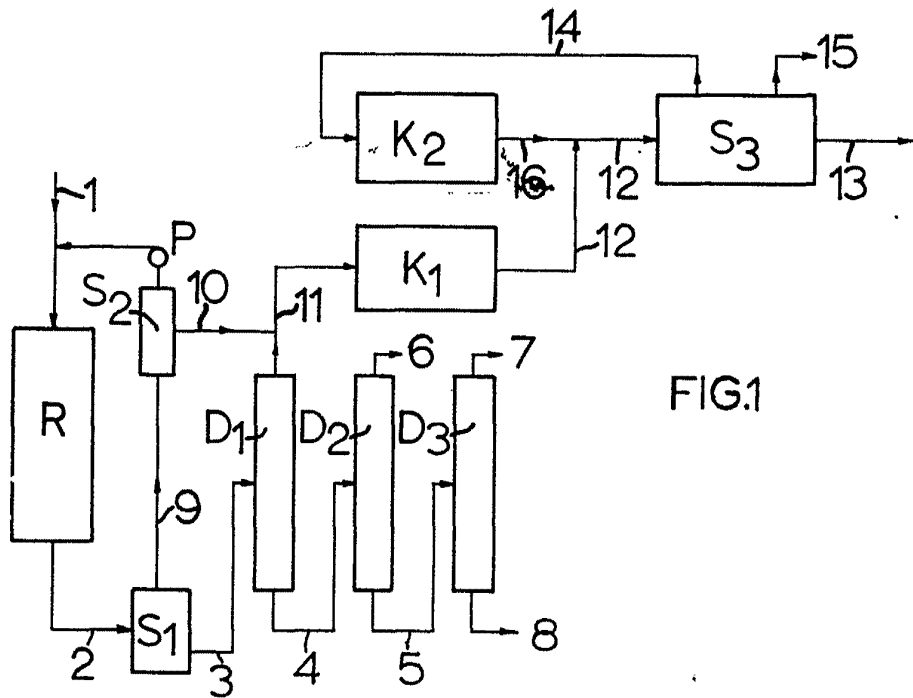


FIG.1

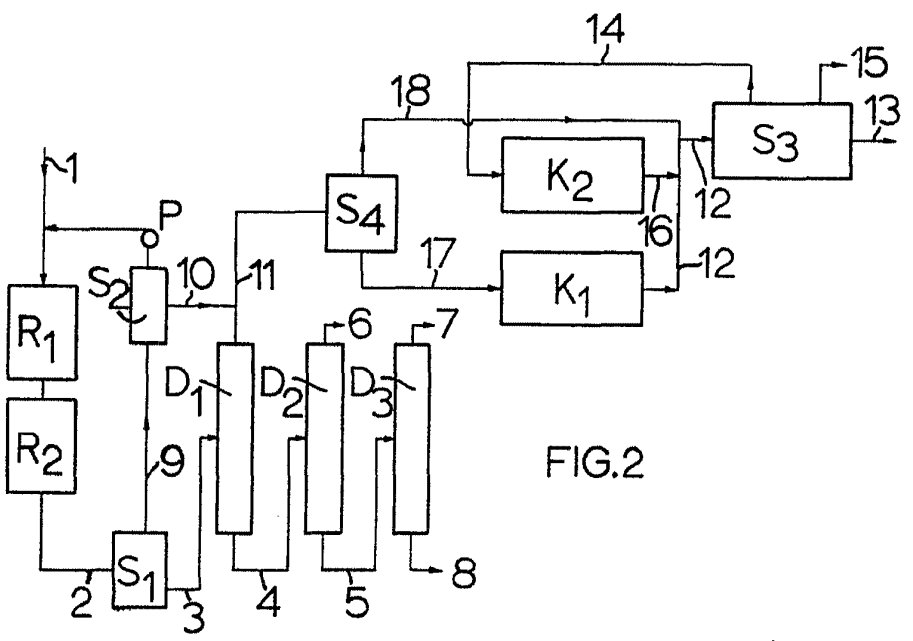


FIG.2

1
Alberu. de E. de
Por. P. de