

P - 34.752

U. S. 244.812



Memoria descriptiva

338553

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA CONCENTRACION DE MATERIALES FENOLICOS DE AGUA DE CONDENSADOS CATALITICOS"



Esta invención se refiere al tratamiento de aguas residuales de refinería, de modo que puedan ser evacuadas con seguridad. Más particularmente, se refiere a un método para tratar aguas residuales fenólicas procedentes de un procedimiento de craqueamiento catalítico, para recuperar materiales fenólicos valiosos, y para obtener un agua residual con concentración de materiales fenólicos contaminantes suficientemente baja para ser evacuada sin peligro, descargándola en grandes masas de agua disponibles. Específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para extraer materiales fenólicos a partir de agua de condensados de destilados catalíticos, poniendo en contacto el agua con un aceite destilado medio catalítico y ligero, aceite que extrae de modo selectivo los materiales fenólicos, y después tratando con sosa cáustica el aceite destilado medio para separar los materiales fenólicos extraídos.

Las aguas residuales fenólicas aparecen en el procedimiento de craqueamiento catalítico fluido, durante la destilación de aceites de petróleo fenólicos utilizando vapor de agua para vaporizar los componentes menos volátiles de los aceites craqueados. Normalmente se introduce vapor de agua en la zona de separación de una torre de fraccionamiento, y también puede introducirse en la zona de vaporación, juntamente con el material de alimentación que entra en la torre. Además, se añade agua a la torre de fraccionamiento para diluir el amoníaco formado por la reacción de craqueamiento catalítico, a un pH de menos de 10, para evitar el ataque del amoníaco al equipo de condensación. El vapor de agua procedente de estas fuentes

338553



es condensado con los productos de destilación y separado de ellos. Por la reacción de craqueamiento catalítico se producen cantidades relativamente grandes de materiales fenólicos, y son destiladas por la parte superior (cabezas) con las fracciones ligeras. El vapor de agua absorbe el fenol vaporizado, arrastra el fenol del vapor de hidrocarburos y además por enfriamiento y condensación de las fracciones ligeras es extraída una cantidad adicional de fenol de la capa aceitosa que se separa. La capa aceitosa tiene una cantidad de equilibrio de materiales fenólicos, y no puede ser utilizada para la extracción subsiguiente de fenol a partir de las aguas residuales. La capa acuosa separada está saturada con materiales fenólicos. Las fracciones ligeras, después de la separación de los hidrocarburos normalmente gaseosos, son tratadas generalmente con sosa cáustica para separar los materiales fenólicos.

Normalmente, un gasoil es craqueado catalíticamente en una instalación de craqueado catalítico, para producir tres corrientes principales: una corriente de fracciones ligeras que contienen hidrocarburos normalmente gaseosos, hasta los hidrocarburos que hierven en el intervalo de la gasolina; una corriente de punto de ebullición intermedio que contiene hidrocarburos de destilados medios, tales como aceite de calefacción, aceites diesel, fuel oil etc.; y una tercera fracción pesada que hierve a aproximadamente 454°C, que normalmente es reciclada a la instalación de craqueamiento catalítico hasta su agotamiento. La primera fracción se denomina fracción ligera, la fracción intermedia es conocida y denominada aceite ligero de ciclo de craqueamiento catalítico (LCCO), y la tercera fracción

338553



se denomina normalmente aceite de ciclo pesado de craqueamiento catalítico (HCCO). Como se ha indicado anteriormente, la fracción ligera está saturada con materiales fenólicos; la fracción intermedia, sin embargo, tiene relativamente pocos materiales fenólicos presentes, y la fracción pesada no tiene sustancialmente ningún material fenólico presente. Normalmente, la fracción ligera, después de la separación del agua condensada, es sometida a un tratamiento con sosa caústica para separar los materiales fenólicos. La fracción intermedia también es sometida normalmente a un tratamiento con sosa caústica para separar los materiales fenólicos, y, como se ha indicado anteriormente, la fracción pesada es reciclada a la instalación de craqueamiento catalítico. El agua condensada separada de la fracción ligera está saturada con materiales fenólicos, y la separación de los materiales fenólicos del agua condensada utilizando el producto intermedio craqueado de destilado medio (LCCO), procedente de la instalación de craqueamiento catalítico, como disolvente de extracción, constituye el objeto de la presente invención.

La presente invención se refiere a la reducción del contenido de materiales fenólicos del agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos. La invención no se limita a la separación de un tipo particular cualquiera de material fenólico, y puede ser utilizada con éxito para separar mono-hidroxifenoles, polihidroxifenoles, fenoles aromáticos mono-nucleares, fenoles aromáticos poli-nucleares, sus productos de sustitución, ácidos nafténicos y similares. La invención puede ser utilizada en relación con agua de los depósitos de condensados de destilados catalí-

338553



5 ticos que contienen varias concentraciones de material fe-  
nólico, desde muy diluido hasta altamente concentrados.  
Normalmente se tratan los productos con concentraciones de  
10 ppm, o mayores, de fenoles. La invención es particular-  
mente apta para la reducción del contenido de materiales  
fenólicos del agua de los depósitos de condensados de  
destilados catalíticos, ya que, generalmente, el fenol es-  
tá relativamente diluido en esta corriente, y no puede ser  
tratado normalmente por medio de otros procedimientos co-  
10 nocidos en la técnica. No obstante, se obtiene una conside-  
rable ventaja en la reducción del contenido de materiales  
fenólicos del agua de los depósitos de condensados de des-  
tilados catalíticos si la concentración de fenol es muy  
elevada. Esto es cierto ya que la invención, como en la  
15 mayor parte de los procedimientos de extracción de una so-  
la operación, no lleva a cabo normalmente la separación  
completa de los fenoles a partir de líquidos residuales.  
Por consiguiente, el tanto por ciento de separación es  
máximo en relación con líquidos acuosos que tienen eleva-  
20 das concentraciones de materiales fenólicos. Por lo tanto,  
el coste de explotación de la presente invención no aumen-  
ta al aumentar el contenido de materiales fenólicos de los  
líquidos residuales.

25 La evacuación del agua de los depósitos de con-  
densados de destilados catalíticos que contienen cantida-  
des apreciables de materiales fenólicos, es un problema  
que ha sido de cierta importancia para muchas refinerías.  
Estos líquidos se producen en cantidades relativamente  
grandes en el craqueamiento catalítico de hidrocarburos  
de petróleo, procedimiento en el que se produce una canti-  
30 dad considerable de material fenólico. Anteriormente, los  
líquidos fenólicos eran eliminados por descarga directa



o indirecta a las alcantarillas o vías fluviales públicas, sintratamiento previo. Sin embargo dado el efecto perjudicial de los materiales fenólicos sobre la vida biológica, y dado el olor y sabor desagradables transmitido al agua potable por los materiales fenólicos, a causa de la cantidad, cada vez mayor, que se desecha de estos materiales, ha llegado a ser necesario restringir la cantidad de aguas fenólicas que pueden ser desaguadas a las alcantarillas públicas. Además, la descarga directa de estos materiales en las alcantarillas representa una pérdida de posible producto valioso por el desperdicio de los materiales fenólicos que, si fueran concentrados, serían un producto vendible. Un método para concentrar materiales fenólicos es tratar con sosa cáustica la corriente en la que están contenidos los materiales fenólicos. Sin embargo, los materiales fenólicos presentes en un agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, están normalmente tan diluidos que no pueden ser utilizados los métodos normales de separación de estos materiales fenólicos. El tratamiento con sosa cáustica de la corriente acuosa, por ejemplo no es adecuado. No obstante, el tratamiento con sosa cáustica de una corriente de hidrocarburos que tiene una concentración suficientemente alta de materiales fenólicos, permitiría que fuesen extraídos en la sosa cáustica la mayor parte de los materiales fenólicos presentes en la corriente de petróleo. La concentración de la corriente de sosa cáustica agotada por evaporación del agua produciría entonces un material cáustico muy concentrado con grandes cantidades de materiales fenólicos. Este concentrado puede ser comercializado fácilmente. La sosa cáustica es tratada



de modo que se extraigan de nuevo los materiales fenólicos, para obtener el fenol y los ácidos nafténicos que se emplean en procedimientos de síntesis química.

5 Se han sugerido numerosas operaciones de tratamiento para separar o reducir el contenido de materiales fenólicos del agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, tales como la oxidación y la cloración. No obstante, los procedimientos empleados anteriormente han alcanzado sólo una aceptación limitada, particularmente en los casos en los que están implicadas cantidades extremadamente grandes de estos líquidos, y/o en los que están presentes elevadas concentraciones de materiales fenólicos, a causa del alto desembolso inicial, de los elevados costes de explotación y/o de las limitaciones con respecto al máximo contenido de materiales fenólicos de los líquidos que puede ser tratado con éxito por tal procedimiento. Más recientemente se ha sugerido poner en contacto los líquidos acuosos industriales que contienen materiales fenólicos con fracciones crudas a temperaturas elevadas, con lo que los materiales fenólicos presentes en los líquidos acuosos son extraídos selectivamente por el material crudo, y la sal presente en el crudo es eliminada por lavado y extraída por los líquidos acuosos. El material crudo que contiene los materiales fenólicos  
25 absorbidos es dividido después normalmente, en un destilador tubular, en fracciones, fracciones que son enviadas a varios tratamientos en las refinerías. Esto significa que la separación de materiales fenólicos a partir de agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos no  
30 es satisfactoria, porque los materiales fenólicos permane-

338553



cen en el crudo, y al separarse por destilación en varias fracciones hay fenoles presentes en estas fracciones. Asimismo, cuando la destilación es llevada a cabo por destilación con vapor de agua, se forma una cantidad adicional de agua de los depósitos de condensados destilados, de modo que hay muy poca separación neta de materiales fenólicos de las aguas de los depósitos de condensador destilados. Por lo tanto, no es satisfactorio, según la presente invención, utilizar un aceite crudo para extraer selectivamente los materiales fenólicos de los condensados de destilados y del agua. Igualmente, no es adecuado utilizar un aceite de ciclo catalítico pesado para extraer de modo selectivo los materiales fenólicos, ya que este aceite de ciclo catalítico pesado es introducido de nuevo por reciclado en la instalación de craqueamiento catalítico, e introduciría de nuevo fenoles en la torre de fraccionamiento de la instalación de craqueamiento catalítico, y permitiría una acumulación de materiales fenólicos en la torre y una producción continua de aguas de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, porque los fenoles introducidos de nuevo en la torre serían separados por destilación y arrastrados por el vapor de agua. Tampoco esta vez habría ninguna reducción neta de aguas de los depósitos de condensados de destilados catalíticos del sistema.

Otro método sugerido por la técnica anterior es absorber los materiales fenólicos en un aceite crudo, dividir el aceite crudo en fracciones por destilación, con lo que la mayoría del material fenólico sería descargado en una fracción particular, y esta fracción sería sometida

338553



da a una hidrogenación catalítica, hidrogenación catalítica que destruye evidentemente los fenoles por conversión en hidrocarburos y agua. Sin embargo, si se utilizase este método, se requeriría equipo de hidrogenación, catalizador de hidrogenación e hidrógeno, y además no se recuperaría ningún material fenólico como producto vendible.

Según la presente invención, un gasoil obtenido de una fuente de crudo adecuada es introducido en una instalación de craqueamiento catalítico fluidizado. El gasoil tiene un intervalo de ebullición de 93 a 649°C. La instalación de craqueamiento catalítico se hace trabajar en un intervalo de temperaturas de 476 a 515°C y un intervalo de presiones de 1.4 a 2.1 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, utilizando un catalizador de sílice-alumina. Se introduce vapor de agua juntamente con el material de alimentación para controlar la reacción del catalizador y los productos craqueados catalíticamente son tomados de la parte alta de la instalación, y son destilados con vapor de agua en una columna de fraccionamiento. Normalmente, se separan tres fracciones: una fracción ligera que contiene hidrocarburos normalmente gaseosos y productos gaseosos, así como hidrocarburos líquidos de intervalo de ebullición hasta el de la gasolina; es separada una segunda fracción que contiene hidrocarburos que hierven en el intervalo de los destilados medios, y es separada una fracción pesada que hierve por encima de aproximadamente 454°C, fracción pesada que normalmente es devuelta al material de alimentación de la instalación de craqueamiento catalítico.

La fracción ligera está saturada con materiales fenólicos, ya que los materiales fenólicos hierven generalmente en este intervalo y porque el vapor de agua uti-

338553



lizado para arrastrar y fraccionar los hidrocarburos, arrastra y absorbe materiales fenólicos de la fracción más pesada, y pasa la fracción de cabezas con la fracción ligera. Esta corriente es enfriada y condensada, y se divide en dos fases, una fase de aceite de hidrocarburo y una fase líquida acuosa. La fase líquida acuosa es el agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, y está saturada con materiales fenólicos como la fase de hidrocarburos.

La segunda fracción, que se denomina más adelante en la Memoria LCCO, o sea aceite de ciclo catalítico ligero, contiene hidrocarburos que hierven en el intervalo del destilado medio, la concentración de materiales fenólicos en esta fracción es relativamente pequeña aunque hay presentes materiales fenólicos, pero en esta fracción hay suficiente capacidad de absorción para absorber cantidades importantes de materiales fenólicos. Normalmente, hay una cantidad considerable de compuestos aromáticos en esta corriente, lo que es de desear, ya que los compuestos aromáticos ayudan a la absorción de materiales fenólicos de la fracción acuosa. Sin embargo, no es deseable que haya una concentración demasiado alta de compuestos aromáticos, porque estos materiales se disuelven en la corriente acuosa, y contaminan la corriente acuosa de un modo muy semejante a los materiales fenólicos.

La tercera corriente, o corriente de fracciones pesadas, no contiene ningún material fenólico nunca, y normalmente es reciclada la instalación de craqueamiento catalítico. Generalmente, la primera y segunda corriente son tratadas separadamente con cáustico, materiales cáusticos

338553



15

que extraen de modo selectivo los materiales fenólicos.

5 Según la presente invención, la segunda corriente, corriente de LCCO, es puesta en contacto íntimo con el agua de condensados que contiene materiales fenólicos en proporciones tales que sea extraído del 50 al 95% de los materiales fenólicos presentes. La LCCO así enriquecida en fenoles es sometida después a un tratamiento con cáustico como anteriormente, y los materiales fenólicos son recuperados en los materiales cáusticos agotados. El cáustico agotado precedente de este tratamiento es combinado después con el cáustico de la corriente de fracciones ligeras y es concentrado, y, después, vendido. El concentrado contiene una gran concentración de materiales fenólicos, así como elevada concentración de materiales cáusticos.

10 El aceite de ciclo catalítico pesado no es adecuado, para ser empleado para absorber los fenoles, ya que simplemente haría volver de nuevo el material fenólico absorbido a la instalación de craqueamiento catalítico, y no separaría de modo eficiente los materiales fenólicos del sistema. Asimismo, causaría la acumulación de material fenólico en la instalación de craqueamiento catalítico y en la torre de fraccionamiento.

20 Ya que volúmenes relativamente grandes de LCCO son puestos en contacto con volúmenes relativamente pequeños de aguas fenólicas, la transferencia de los fenoles desde las aguas a la LCCO es sustancial, y la mayoría de los materiales fenólicos son separados de las aguas y extraídos por la corriente de hidrocarburos. Por consiguiente, el contenido de material fenólico del agua de conden-

338553



sado recuperado es reducido considerablemente, y generalmente puede evacuarse con seguridad a los lagos o ríos próximos, o puede quedar de modo satisfactorio en la refinería. El contacto del agua de los depósitos de condensados de destilados con el destilado medio de la corriente de hidrocarburos LCCO se lleva a cabo normalmente a temperaturas ligeramente elevadas y a presiones atmosféricas. Las temperaturas y las presiones no son críticas, excepto en el hecho de que el contacto ha de mantenerse en la fase líquida y las temperaturas han de ser inferiores a aquellas a la que se deterioran los hidrocarburos del LCCO, y también inferiores a aquélla a la que se evaporan los materiales fenólicos del condensado acuoso. Normalmente, la temperatura de condensación de la fracción de cabeza y de la fracción de destilado medio es controlada de tal modo que las temperaturas de los condensados en ambas fracciones son adecuadas para llevar a cabo la extracción de los materiales fenólicos con el destilado medio, y sin que sea necesario añadir ningún calor adicional ni al agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos ni a la corriente de petróleo de destilado medio, es decir el LCCO. Después de mezclar íntimamente el LCCO y el agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, éstos se hacen pasar a un sedimentador, en el que sedimentan por gravedad u otros medios adecuados, y se consigue una separación eficiente.

Una de las características más importantes de la presente invención es interrumpir la fracción ligera y una fracción de destilado medio en un punto tal que una parte sustancial de los materiales fenólicos entra en la



fracción ligera y termina en el agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, y hay relativamente pocos materiales fenólicos presentes en la fracción de destilado medio, De este modo puede obtenerse una eficiente separación en la extracción de los materiales fenólicos del agua de los depósitos de destilados catalíticos, por extracción con el destilado medio, que puede absorber cantidades sustanciales de materiales fenólicos del agua de los depósitos de condensados.

Esta invención requiere muy poco equipo adicional, y poco o ningún cambio del procedimiento, ya que tanto los hidrocarburos líquidos procedentes de la fracción ligera como los hidrocarburos líquidos procedentes de la fracción de destilado medio, son tratados normalmente con cáustico para separar los materiales fenólicos. La única operación adicional implicada en la presente invención es mezclar la fracción de petróleo destilado medio y agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, dejarlos sedimentar y después tratar la fracción de petróleo separada de una forma en que era tratada normalmente, esto es, el tratamiento con cáustico. Después el agua pobre en fenol es simplemente separada y puede ser enviada a un sistema de alcantarillado, o ser utilizada de nuevo en la refinería. Por lo tanto, añadiendo una única operación de tratamiento, y una pieza relativamente barata de equipo y un mezclador de orificio, puede conseguirse un ahorro sustancial en la recuperación de materiales fenólicos valiosos, y se resuelve un gran problema de evacuación de aguas residuales fenólicas.

338553



La figura del dibujo anejo representa la realización preferida de la invención, que es ilustrada esquemáticamente, y muestra como es obtenida el agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos a partir del procedimiento de craqueamiento catalítico fluidizado, así como la extracción selectiva con la fracción de destilado medio de los materiales fenólicos a partir del agua de los depósitos de destilados, y el tratamiento con cáustico de la fracción ligera y la fracción de destilado medio.

La primera corriente, o corriente de cabeza, que ha de ser extraída de la instalación de craqueamiento catalítico, tomada a un punto final de 177 a 232°C, y preferiblemente de 215 a 221°C, está saturada con materiales fenólicos en las condiciones de fraccionamiento, y el contenido de materiales fenólicos de esta corriente después de la condensación es de aproximadamente 700 a 1100 ppm, y, generalmente, de aproximadamente 850 a 950 ppm. Esta corriente contiene productos hidrocarbonados normalmente gaseosos, tales como etano, etileno, metano, propano, butano y materiales hidrocarbonados hasta los comprendidos en el intervalo de la gasolina. La corriente 2 contiene generalmente algo de materiales fenólicos, pero usualmente tan pequeña cantidad de materiales fenólicos que en esta corriente puede ser absorbida una cantidad sustancial de materiales fenólicos al ser puesta en contacto con el agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos. Esta corriente tiene generalmente una concentración de materiales fenólicos de aproximadamente 150 a 200 ppm. La concentración de materiales aromáticos de esta co

338553



5 rriente es relativamente importante, porque cuanto más  
alta es la concentración de materiales aromáticos, más  
materiales fenólicos pueden ser absorbidos en esta co-  
rriente. Usualmente la concentración de materiales aro-  
máticos es de aproximadamente 10 a 40%. No obstante, no  
es deseable que haya una concentración demasiado elevada  
de materiales aromáticos, o, lo que es lo mismo, utili-  
zar una corriente que consta esencialmente de materiales  
aromáticos para absorber los materiales fenólicos del agua  
10 de los depósitos de condensados, ya que a elevada concen-  
tración de materiales aromáticos, una considerable canti-  
dad de compuestos aromáticos pasa en disolución al agua  
de los depósitos de condensados. Los materiales aromáti-  
cos son tan molestos en el agua de los depósitos como  
15 los materiales fenólicos. El intervalo de ebullición de  
esta corriente es usualmente de aproximadamente 121 a  
426°C y preferiblemente de aproximadamente 190 a 371°C.  
La tercera corriente de la instalación de craqueamiento  
catalítico es, como se ha indicado previamente, el aceite  
20 de ciclo catalítico pesado, y normalmente es devuelta a la  
instalación de craqueamiento catalítico, y usualmente tie-  
ne un intervalo de ebullición de aproximadamente 315 a  
648°C. Esta corriente contiene poco o ningún material fe-  
nólico. Generalmente, esta corriente es reciclada hasta  
25 su agotamiento. Sin embargo, y antes de ser recicladas,  
esta corriente puede ser tratada para separar los materia-  
les metálicos contaminantes.

30 El agua de los depósitos de condensados de des-  
tilados catalíticos separada por sedimentación y condensa-  
ción a partir de la corriente ligera, tiene usualmente una

338553



concentración de materiales fenólicos de 100 a 600 ppm,  
y generalmente de 300 a 400 ppm. Esta corriente está sa-  
turada con materiales fenólicos, como lo está la frac-  
ción de hidrocarburos líquidos separada por sedimenta-  
ción.

5

Al extraer los materiales fenólicos del agua de  
los depósitos de condensados, la corriente de destilado  
medio, o corriente de LCCO, es puesta en contacto íntimo,  
por medios de mezcla adecuados, por ejemplo un orificio  
con el líquido residual condensado, y los materiales fe-  
nólicos presentes son extraídos selectivamente. General-  
mente es separado del 50 al 95% de los materiales fenó-  
licos según la relación de hidrocarburo a agua residual;  
normalmente es separado de 70 a 90% de los materiales fe-  
nólicos, y preferiblemente es separado de 75 a 85% de los  
materiales fenólicos. La relación de aceite de extracción  
con disolvente de destilado medio a agua residual es ge-  
neralmente de 25/1 a 3/1, y puede ser de 20/1 a 10/1, y  
preferiblemente de 17/1 a 12/1, para obtener la máxima  
separación de materiales fenólicos con relaciones desea-  
bles de disolvente de destilado medio a agua residual. El  
contacto se lleva a cabo a una temperatura de 24 a 79°C.  
y preferiblemente a 43 a 54°C, y a una presión manométri-  
ca de 1,05 a 7 kg/cm<sup>2</sup>, y preferiblemente de 4,2 a 4,9  
kg/cm<sup>2</sup>. manométricos.

10

15

20

25

Las temperaturas y la presión no son críticas,  
excepto en los límites de trabajo del contacto y la ex-  
tracción selectiva con disolvente. Usualmente es satis-  
factoria la temperatura a la que son obtenidas las res-  
pectivas corrientes a partir del procedimiento, y no es

30

338553



19

necesario calor adicional. No obstante, estas condiciones son reguladas de modo que el contacto y la extracción selectiva se llevan a cabo en la fase líquida. Por medio de la presente invención, las concentraciones diluidas de materiales fenólicos del agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos pueden ser concentradas, de modo que pueden ser manejadas según la práctica corriente en las refinerías, sin inversión sustancial en equipo ni gasto en procedimientos de tratamiento.

La operación de la invención puede ser comprendida de un modo más completo por referencia al anexo, que ilustra la realización preferida de la invención. Al explicar la invención haciendo referencia al dibujo, han sido omitidas numerosas bombas, equipos de cambio de calor, válvulas, medios de separación detallados, etc. con el fin de no complicar excesivamente el dibujo.

Según la presente invención, un gasoil pesado obtenido de una fuente adecuada es introducido, por medio de la conducción 7, en la instalación 4 de craqueamiento catalítico fluidizado. El gasoil pesado tiene un intervalo de ebullición de aproximadamente 93 a 648°C, y es introducido a una temperatura de aproximadamente 476 a 515°C y a una presión de 1,4 a 2,1 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, con un catalizador de sílice-alúmina en la instalación de craqueamiento. Se introduce vapor de agua en la instalación de craqueamiento a través de la conducción 6 para controlar la reacción de craqueamiento, y a través de la conducción 5 para llevar a cabo la destilación por vapor de agua de los productos craqueados. Los productos craqueados pasan hacia arriba a través de la instalación 4 de

338553



5 craqueamiento con vapor de agua y a través de la sección  
de fraccionamiento de la instalación 41 de craqueamiento,  
zona de fraccionamiento en la que los productos craquea-  
dos son divididos en las corrientes 1, 2 y 3. La fracción  
10 ligera con un punto final en un intervalo de 215 a 221°C  
es descargado a través de la conducción 1, juntamente con  
una parte sustancial de vapor de agua de arrastre y fraccio-  
namiento, productos gaseosos que son condensados en el con-  
densador 17 de cambio indirecto de calor, y los productos  
15 líquidos son introducidos en el separador 8, en el que los  
productos normalmente gaseosos, son extraídos por la parte  
superior a través de la conducción 9. Los productos normal-  
mente líquidos son extraídos a través de la conducción 10  
e introducidos en el sedimentador 11, en el que los hidro-  
carburos normalmente líquidos saturados con materiales fe-  
nólicos se separan por la parte superior y son descargados  
a través de la conducción 12, y el agua de los depósitos  
de condensados de destilados catalíticos saturada con ma-  
teriales fenólicos es descargado a través de la conducción  
20 15.

Los productos de fracciones ligeras normalmente  
líquidos en la conducción 12 son introducidos en la zona  
13 de tratamiento con cáustico, en la que se introduce  
cáustico de nueva aportación, a través de la conducción  
25 25 y 27, y es puesto en contacto en contracorriente con  
los hidrocarburos. Los materiales fenólicos presentes en  
los hidrocarburos son extraídos selectivamente, y absorbi-  
dos en el cáustico de nueva aportación. El cáustico y los  
materiales hidrocarbonados son separados por medios conven-  
cionales, y los productos ligeros desprovistos de fenoles  
son retirados a través de la conducción 14, y el cáustico  
30 agotado es retirado a través de la conducción 29.



19

Una fracción de destilado o fracción (LCCO) es descargada a través de la conducción 2, y hierve en el intervalo de 190 a 371°C, teniendo una concentración de fenol de 150 a 200 ppm y una concentración de materiales aromáticos de 10 a 40%, y es enfriada por medios de cambio indirecto de calor en el condensador 18, con lo que los materiales son condensados e introducidos a una temperatura de 43 a 54°C en el mezclador 16, en el que son mezclados íntimamente con agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos saturada con materiales fenólicos, que es introducida a través de la conducción 15. El agua y la corriente de hidrocarburos, mezclados íntimamente, son descargados a través de la conducción 19 e introducidos en el sedimentador 20, en el que se dejan sedimentar por gravedad. En este sedimentador los materiales hidrocarbonados ascienden a la parte superior, y la capa acuosa desciende al fondo del sedimentador, y la capa de hidrocarburos, que contiene sustancialmente todos los materiales fenólicos procedentes de la corriente de condensado acuoso, es descargada a través de la conducción 21. El material acuoso, o agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos, sustancialmente desprovistos de materiales fenólicos, es descargado a través de la conducción 24. Poniendo en contacto el agua de los depósitos de destilados con la fracción de destilado medio procedente de la instalación de craqueamiento catalítico, es separado del 70 al 90% de los materiales fenólicos de la fracción de destilado medio poniendo en contacto la fracción con la relación de destilado medio a agua de 20/1 a 10/1. Este contacto se lleva a cabo a la presión de 4,2 a 4,9 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, que es suficiente para mantener a los materiales en



una fase líquida. La corriente de agua pobre en materiales fenólicos de la conducción 24 <sup>6</sup> tiene una concentración de materiales fenólicos de aproximadamente 75 a 125 ppm.

5 La corriente de hidrocarburos ricos en fenoles de la conducción 21 es introducida en una zona 22 de tratamiento convencional con cáustico. La fracción de destilado medio rico en fenoles es puesta en contacto en contra corriente con cáustico de nueva aportación que es introducida a través de las conducciones 25 y 26. La disolución cáustica separa selectivamente los materiales fenólicos 10 de las corrientes de hidrocarburos, y los hidrocarburos y las corrientes cáusticas se dejan sedimentar de la forma convencional. La corriente de destilado medio desprovista de fenoles es descargada a través de la conducción 23 y 15 el cáustico agotado, que contiene sustancialmente todos los materiales fenólicos que anteriormente estaban en la corriente de hidrocarburos, es descargado a través de la conducción 28. El cáustico agotado de la conducción 28 es combinado con el cáustico agotado de la conducción 29 20 obtenido de la fracción ligera, y es llevado a través de la conducción 30 a la zona de fraccionamiento 31, en la que el cáustico agotado es concentrado por calentamiento y separación de agua por la parte superior, a través de la conducción 32. El cáustico concentrado es separado a través de la conducción 33, y tiene una concentración de materiales cáusticos de 18 a 28°Bé, una concentración de materiales fenólicos de 15 a 25% en peso. Este material cáustico concentrado es vendible. Los materiales hidrocarbonados separados de la instalación de craqueamiento catalítico en la conducción 3 se denominan aceite de ciclo catalítico pesado, y este material es llevado de nuevo, o reci- 25 30

338553



clado, al material de alimentación. El aceite de ciclo catalítico pesado tiene un intervalo de ebullición de 93 a 648°C, y sustancialmente no tiene ningún material fenólico, es decir, tiene menos de aproximadamente 5 a 10 ppm.

5

El material cáustico concentrado que contiene elevadas concentraciones de materiales fenólicos es vendido como tal, y puede ser tratado con un ácido para dejar en libertad de nuevo los materiales fenólicos, materiales fenólicos que son utilizados para varios procedimientos de síntesis química. El material cáustico puede ser desechado o regenerado, y vuelto a ser vendido a la refinería, en forma de una corriente de cáustico de nueva aportación para tratar materiales hidrocarbonados. La corriente de destilado medio, o corriente de LCCO, que es utilizada como disolvente selectivo para separar los materiales fenólicos del agua de los depósitos de condensados de destiladocatalítico, puede añadirse con mazclado después de la separación de los materiales fenólicos por tratamiento cáustico, a varios productos de petróleo para producir queroseno, aceite de calentamiento, aceite diesel, aceites combustibles para motores a chorro y aceites pesados de calentamiento, y son vendidos como tales. Estos materiales están sustancialmente desprovistos de materiales fenólicos.

10

15

20

25

La invención es ilustrada además por medio del ejemplo siguiente:

30

Un destilado medio, o aceite de ciclo catalítico ligero, separado de la instalación de craqueamiento catalítico fluidizado, y que tiene las propiedades físicas que se indican más adelante en la tabla I, es puesto en contacto íntimo con un agua de condensados de destilados catalí-

13.5.67





relaciones de LCCO a agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos tan bajas como 6/1, puede ser extraído el 66% de los materiales fenólicos presentes. Con relaciones tan altas como 20/1 se extrae casi el 90% de los materiales fenólicos presentes. La relación de LCCO a agua de los destilados se selecciona según la cantidad de materiales fenólicos presente en el agua de los depósitos de destilados. Esta relación está determinada por la cantidad de líquido destilado que ha de ser tratada y la cantidad de LCCO disponible, así como por las limitaciones con respecto al contenido de materiales fenólicos del agua que pueden ser desaguados en medios de desagüe convencionales, por ejemplo, en alcantarillado. El contacto en este ejemplo fué llevado a cabo a una temperatura de aproximadamente 43°C y a presiones atmosféricas.

Del ejemplo anterior puede deducirse fácilmente que se ha obtenido un método eficiente, económico y simple de separar materiales fenólicos de las aguas de los depósitos de condensados de destilados catalíticos. Se describe también la recuperación de este material fenólico para la preparación de un producto vendible. Así pues, según la presente invención se resuelven dos problemas: (1) la evacuación de agua de los depósitos de condensados de destilados catalíticos con elevadas concentraciones de materiales fenólicos, y (2) la recuperación del material fenólico para producir un producto vendible. Estos resultados se obtienen sustancialmente sin costes de explotación adicionales, y son pequeño o ningún coste de equipo adicional, con lo que la recuperación del producto vendible compensa sobradamente los costes implicados en la recuperación de los materiales fenólicos a partir del agua de los



depósitos de condensados. El tratamiento del LCCO con cáustico para separar los materiales fenólicos se lleva a cabo normalmente; por lo tanto, esto no constituye un coste adicional en el procedimiento.

5                   Un aspecto importante de la invención es que se requieren muy pocas modificaciones del equipo existente. Normalmente, la única modificación del equipo convencional que se requiere para poner en práctica la invención, es proporcionar las conducciones, válvulas y bombas necesarias para conducir las aguas residuales fenólicas a la corriente de LCCO, y para proporcionar el mezclado y la separación de la corriente. Estas modificaciones pueden hacerse a bajo coste. Una ventaja principal de la invención es que permite una reducción sustancial del contenido de materiales fenólicos de grandes volúmenes de líquidos residuales industriales. Este resultado se consigue con solamente una inversión de capital nominal, y con poco o ningún coste de explotación. Otra ventaja más de la invención es que convierte proporciones importantes del material fenólico en el agua residual, que normalmente se perderían, en productos vendibles, por transferencia de los mismos al aceite de LCCO que sufre convencionalmente el tratamiento con cáustico, y la recuperación de estos materiales fenólicos en la corriente de cáustico. Varias ventajas adicionales se derivan del empleo del aceite de LCCO, una de las cuales es que este material es de tal viscosidad que es fácil de manejar, y no introduce de nuevo materiales fenólicos en el sistema, ya que este material es tratado después con cáustico. Utilizando la corriente de LCCO en lugar de una corriente de crudo que contiene

10

15

20

25

30

338553



grandes cantidades de sales inorgánicas, la corriente acuosa se obtiene desprovista de fenoles y de materiales de sales inorgánicas.

5

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años son los siguientes:

10

1.- Un procedimiento para reducir la concentración de materiales fenólicos de agua de condensados catalíticos, que comprende convertir catalíticamente un aceite de petróleo, destilar los productos de dicha conversión en contacto con vapor de agua, para separar una fracción ligera de bajo intervalo de ebullición, una fracción intermedia, y una fracción pesada, recuperar dicha fracción ligera, enfriar, separar y condensar una fase de aceite saturada con materiales fenólicos y una fase acuosa saturada con materiales fenólicos, separar dicha fase acuosa y poner en contacto de modo intermitente dicha fase acuosa con dicha fracción intermedia, para extraer selectivamente material fenólico de dicha fase acuosa, dejar que se separen dicha fase acuosa y dicha fracción intermedia, retirar una fase acuosa sustancialmente desprovista de materiales fenólicos y una fase de aceite sustancialmente saturada con materiales fenólicos.

15

20

25

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha fracción intermedia, tal como es retirada del horno de craqueado catalítico, contiene una cantidad

30



relativamente pequeña de materiales fenólicos y una pequeña cantidad de materiales aromáticos.

5 3.-Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha fracción ligera es enfriada y condensada, y se separan una fase acuosa y una fase de aceite, dicha fase de aceite es tratada para separar los productos hidrocarbonados normalmente gaseosos, y los productos normalmente líquidos de dicha fase son tratados con cáustico para separar los materiales fenólicos.

10 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que dicha fracción de intervalo medio de ebullición es tratada con cáustico, después de la extracción de los materiales fenólicos de dicha fase acuosa, para separar los materiales fenólicos.

15 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los cáusticos gastados procedentes del tratamiento del material hidrocarbonado ligero y del material hidrocarbonado intermedio, son combinados, calentados para separar el agua en exceso, y concentrados para obtener un material cáustico fenólico concentrado.

20 6.-Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho aceite de petróleo es una fracción de gasoil, y en el que es separada una fracción ligera y una fracción de aceite de intervalo de ebullición intermedio, dicha fracción ligera es enfriada para condensar y separar una fase de aceite ligero y una fase acuosa que contiene material fenólico, dicha fracción de aceite de intervalo de ebullición  
25 intermedio es puesta en contacto con dicha fase acuosa, a una relación de fase de aceite a fase acuosa de 20/1 a  
30



10/1, y es extraído selectivamente de dicha fase acuosa del 70 al 90% de los materiales fenólicos presentes, que pasan a dicha fase de aceite: 7.

5 7.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción ligera separada, la fracción intermedia, y la fracción pesada contienen productos normalmente gaseosos y productos normalmente líquidos, y en el que dicha fracción ligera es enfriada y condensada, y se separan una 10 fase acuosa y una fase de aceite, y dicha fase de aceite es tratada para separar los productos hidrocarbonados normalmente gaseosos.

15 8.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación entre la fracción de intervalo de ebullición intermedio y dicha fase acuosa separada con la que se pone en contacto, es de 25/1 a 3/1.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que del 50 al 95 % de los materiales fenólicos presentes en dicha fase acuosa separada son extraídos selectivamente por dicha fracción de intervalo de ebullición intermedio.

25 10.- Un procedimiento para reducir la concentración de materiales fenólicos de agua de condensados catalíticos.

338553



19

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

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

5

Madrid,

19 MAY. 1967

P. A.

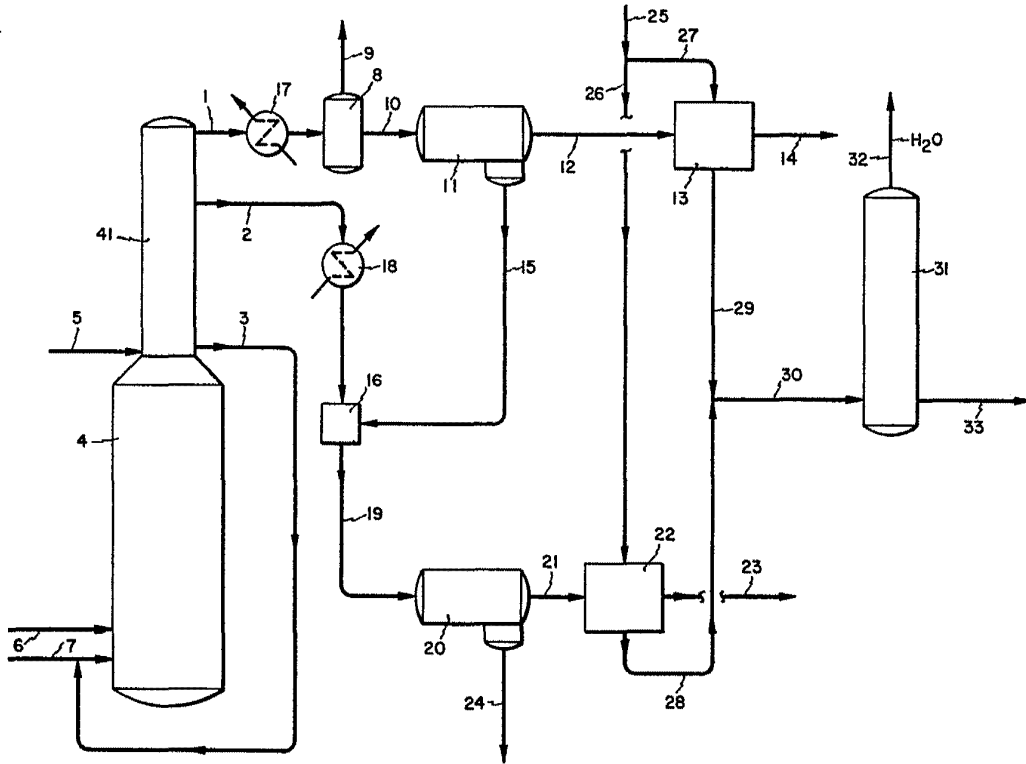
Alberto de Eizaburu  
For Eider.

338553

13.5.67



# 338553



Alberto de F...