

389061



1971

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE e.07
SUBCLASE e

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

RESIDENCIA: P.O. Box 538, ALLENTOWN, Pennsylvania

18105, U.S.A.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE BENCIENO DE GRAN PUREZA".

Prioridad: Patente n.º del

Mi.

389061



1971

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para
el tratamiento de gasolina de pirólisis y materiales de
carga olefínicos similares y, más específicamente, a la hi-
drogenación, hidrocraqueo y desalquilación catalíticos de
5 condensados de pirólisis, como dripoleno, especialmente pa-
ra la producción de benceno y simultáneamente gas combus-
tible.

10 El dripoleno es la mezcla normalmente líquida de hi-
drocarburos obtenidos como subproducto en la producción
de etileno y/o propileno durante la pirólisis a temperatura
elevada de hidrocarburos gaseosos y/o líquidos. Un mate-
rial que se condensa y se separa de los hidrocarburos cuan-
do los productos de pirólisis son rápidamente enfriados,
v.g. por apagado, es un líquido conocido por dripoleno, con-
15 densado de pirólisis o nafta de pirólisis, que generalmen-
te hierve entre 24 y 260°C. La expresión gasolina de piró-
lisis también es empleada genéricamente para definir las
composiciones que comprenden dripoleno.

20 Aunque se han hecho sugerencias para enviar el dripo-
leno a las unidades de extracción de aromáticos para la re-
cuperación de productos aromáticos puros como benceno, sin
un nuevo tratamiento el material no es adecuado para uso en
la producción de aromáticos debido a su elevado contenido
en olefinas, incluidas diolefinas acíclicas y cíclicas. Ni
25 siquiera han sido realizables las posibilidades del dripo-
leno como material de mezcla para gasolinas. Como el dripo-
leno contiene materiales como olefinas y diolefinas que
tienen tendencia a formar gomas poliméricas, especialmente
cuando se calientan, la cantidad de dripoleno mezclado en
30 los combustibles para motores ha sido relativamente baja.



389061

1 Las diversas sugerencias dirigidas a la hidrogenación selectiva de monoolefinas y/o diolefinas, sin hidrogenar simultáneamente los compuestos aromáticos presentes en el dripoleno, no han sido comercialmente satisfactorias
5 debido a problemas tales como excesiva formación de polímero y desactivación del catalizador.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento integrado continuo para el tratamiento de naftas ligeras de dripoleno para obtener un benceno de gran pureza.

15 Otro objeto de la invención es proporcionar un método catalítico para la hidrogenación, hidrocrqueo y desalquilación selectivos de condensados o naftas de pirólisis para formar benceno y gas combustible.

20 De acuerdo con la presente invención, el tratamiento catalítico del material de carga gasolina de pirólisis, que generalmente hierve entre unos 37° y 177°C y preferiblemente entre 66° y 149°C, se efectúa en dos zonas de reacción como mínimo, poniendo primero en contacto una corriente entremezclada de material de carga vaporizado y un gas conteniendo hidrógeno con molibdato de cobalto sulfurado o molibdato de níquel y cobalto sulfurado en una primera zona de reacción, bajo una serie de condiciones cuidadosamente reguladas. En esta primera zona de reacción se produce una hidrogenación sustancialmente completa de los insaturados olefinicos y se reduce la carga de calor exotérmico en la segunda zona de reacción. El material hidrogenado resultante se pone en contacto después con un catalizador de cromo-alúmina en una segunda zona de reacción bajo
25
30

389061



1 condiciones reguladas, en la que se produce el hidrocraqueo
de los productos no aromáticos y la desalquilación de los
alquilbencenos. El efluente resultante de la segunda zona
de reacción es enfriado, estabilizado, tratado con arcilla
5 y después fraccionado para obtener un producto de benceno
terminado. El tolueno y/o los xilenos residuales en el
producto pueden ser recuperados para uso o reciclados a
la desalquilación.

10 El catalizador empleado en la práctica de la presen-
te invención para la primera zona de reacción puede ser un
molibdato de cobalto o un molibdato de cobalto y níquel so-
bre soporte de alúmina, que se encuentra en un estado sul-
furado durante su uso. El catalizador puede ser sulfurado
previamente o, según la naturaleza del material de carga,
15 puede dejarse que alcance su estado sulfurado durante la
fase inicial de la operación. El catalizador contiene un
total de alrededor de 8 a 20 % en peso de los óxidos de
molibdeno y cobalto, en una relación en peso aproximada de
3,5/1 a 5/1 (MoO_3/CoO). Los catalizadores preferidos son
20 los que contienen en todos los momentos de su uso por lo
menos un átomo de azufre por cada átomo de cobalto y por
cada átomo de molibdeno. Por lo tanto, para un catalizador
de molibdato de cobalto que, antes de la sulfuración, con-
tiene 15 % de MoO_3 y 3 % de CoO , el contenido mínimo en
25 azufre del catalizador recién sulfurado debe ser alrededor
del 7,9 % en peso. En el tratamiento descrito a continua-
ción, este catalizador no está sometido a desactivación
por el azufre o por el nitrógeno contenido en la alimenta-
ción o en la corriente de hidrógeno y, de hecho, contribu-
ye a la eliminación de estos contaminantes convirtiéndolos
30

389061



9 MAR 1971

1 en materiales fácilmente separables. Para mantener el ce-
talizador de molibdato de cobalto en estado sulfurado, en
la zona de reacción debe encontrarse presente una cantidad
de un compuesto de azufre superior a los requisitos teóri-
5 cos de equilibrio y generalmente correspondiente a una pre-
sión parcial de H_2S que como mínimo sea $1/500$ de la presión
parcial de hidrógeno. Por ejemplo, un contenido de azufre
de 0,005 % a 0,5 % del peso del hidrocarburo en la alimen-
tación debe ser generalmente suficiente para proporcionar
10 la presión parcial requerida de sulfuro de hidrógeno en el
reactor para mantener el catalizador en el estado deseado
de sulfuración. En el procesado de materiales de carga de
bajo contenido en azufre, como los que contienen compues-
tos de azufre insuficientes para mantener el catalizador en
15 estado sulfurado, se prefiere agregar H_2S u otro compuesto
de azufre sencillo, como CS_2 o un mercaptano, junto con la
carga para mantener la concentración deseada de azufre en
la zona de reacción catalítica.

Las condiciones de temperatura, presión, velocidad
20 espacial horaria del líquido y velocidad del gas contienien-
do hidrógeno están relacionadas entre sí. La temperatura
de entrada en la primera zona de reacción se mantiene entre
204 y 343°C y preferiblemente entre 260° y 316°C. Pueden
utilizarse unas presiones comprendidas aproximadamente en-
25 tre 600 y 1200 psig (42 y 84 kg/cm^2 manométricos), prefi-
riéndose unas presiones de 800 a 1000 psig (56 a 70 kg/cm^2
manométricos). Puede utilizarse una velocidad espacial ho-
raria del líquido (VMHL) de 0,1 a 5,0, siendo la VMHL pre-
ferida del orden de 0,5 a 1,5. El gas conteniendo hidróge-
30 no puede derivar de una operación de reformación de nafta



389061

1 pero, en cualquier caso, ha de estar constituido por un
25 % en volumen como mínimo de hidrógeno y preferiblemente
debe contener alrededor del 80 % o más de hidrógeno. El hi-
drógeno se utiliza en una relación molar de hidrógeno a
5 aceite de 1:12 y preferiblemente en una relación molar
de 5:9.

10 La temperatura del material de carga al atravesar la
primera zona de reacción aumenta debido a la naturaleza exo-
térmica de la reacción hasta una temperatura de salida supe-
rior a la temperatura de entrada pero no se permite que so-
brepase una temperatura de salida del orden de 400°C. Si se
utiliza más de un reactor en la primera zona de reacción,
el efluente total del primer reactor y de cada uno de los
intermedios de la primera zona de reacción es enfriado inme-
diatamente hasta una temperatura apropiada más baja antes
15 de ser admitido en el siguiente reactor sucesivo donde las
sustancias reaccionantes se ponen de nuevo en contacto con
el catalizador.

20 Como cuando las temperaturas son excesivas, además
de obtenerse menor cantidad de productos valiosos, el cata-
lizador es desactivado como resultado de la polimerización
de los compuestos insaturados, la temperatura de entrada
de la carga al reactor de hidrogenación, o a cada uno de
los reactores si en el sistema se emplea más de uno, es se-
leccionada de forma que sea lo más baja razonablemente po-
sible con objeto de que durante la reacción subsiguiente
se aproxime pero no sobrepase la temperatura máxima prede-
terminada deseada en la salida del reactor, considerando
la consiguiente elevación exotérmica de la temperatura pro-
ducida en la reacción.
30



1 El hidrocraqueo y la hidrodeshidrogenación se producen
en la segunda zona de reacción en la que el efluente hidro-
genado de la primera zona de reacción (v.g. de 1 a 2 reac-
tores), junto con la cantidad deseada de material recicla-
do constituido por el material de carga no convertido en
5 benceno en el proceso, se ponen en contacto con un catali-
zador de óxido de cromo-alúmina por lo menos en un reactor
(v.g. de 1 a 4 reactores). Las condiciones de operación
están seleccionadas de forma que el tiempo total de permanen-
cia del vapor de las sustancias reaccionantes (calculado so-
10 bre los reactores vacíos) en los reactores de la segunda
zona de reacción está comprendido entre 30 y 180 segundos
aproximadamente. Para el catalizador particular empleado,
se recomiendan generalmente unas temperaturas de salida del
15 reactor del orden de 593° a 649°C. La temperatura de entra-
da en cada reactor está seleccionada de forma que la tempe-
ratura de salida resultante de la reacción exotérmica se
mantiene por debajo de 663°C. El efluente de cada reactor
en la segunda zona de reacción puede ser enfriado incluso
20 hasta 56-110°C antes de ser pasado al siguiente reactor. En
estos reactores se mantiene un nivel de hidrógeno tal que
a la entrada la relación molar de hidrógeno a productos aro-
máticos totales esté comprendida entre 3:1 y 10:1 y prefe-
riblemente sea de 7:1. La presión total puede variar dentro
25 de amplios límites, pero se mantiene por encima de 500 psig
(35 kg/cm²) y generalmente es del orden de 800 a 1200 psig
(56 a 84 kg/cm² manométricos).

La presión parcial de hidrógeno es como mínimo de
30 250 psig (17,6 kg/cm²) y puede oscilar entre 250 y 700 psig
(17,6 y 49,2 kg/cm² manométricos).



1971

389061

1 Los catalizadores empleados en la segunda zona de
reacción se preparan por deshidratación de una composición
de hidrato de alúmina conteniendo por lo menos un 50 % de
5 β -trihidrato y preferiblemente más del 75 %. Después de
ajustar la superficie específica por tratamiento térmico
del material deshidratado a un valor comprendido entre 80
y 300 m²/g, se impregna con ácido crómico en cantidad sufi-
ciente para proporcionar de 15 a 25 % de Cr₂O₃ sobre el pe-
so del catalizador terminado, seguido de secado y calcina-
10 ción. El catalizador de cromo-alúmina calcinado tiene una
superficie específica del orden de 50 a 150 m²/g.

 Cuando la operación prosigue durante periodos de
tiempo relativamente largos, puede ser conveniente elevar
15 la temperatura de operación hasta cierto punto en la prime-
ra zona de reacción, o en la segunda zona de reacción o en
ambas. Los aumentos periódicos de temperatura estarán dic-
tados fundamentalmente por las propiedades requeridas en el
producto líquido de la unidad.

 Además, no es necesario que el tamaño de los diver-
20 sos reactores de la serie y la cantidad de catalizador en
los mismos sean iguales. Por consiguiente, la temperatura
a la cual se enfrían los productos procedentes de un reac-
tor anterior antes de ser admitidos en el reactor siguiente
estará gobernada por el grado del aumento esperado de tempe-
25 ratura en el mismo y estará de acuerdo con la consecución
del producto deseado.

 En estas condiciones, el catalizador se mantiene en
un alto nivel de actividad catalítica que es importante no
solamente desde el punto de vista de los beneficios interme-
30 dios en el rendimiento del producto líquido valioso recupera-



389061

1974

1 do sino también, lo que es más importante, desde el punto de vista de unos periodos más prolongados de funcionamiento ininterrumpido.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS.

5 La invención es ilustrada mediante la siguiente descripción relacionada con las figuras. Las Figuras 1 y 2 son ilustraciones muy esquemáticas de realizaciones específicas para el tratamiento de gasolinas de pirólisis.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10 En la Figura 1, la gasolina de pirólisis se hace pasar a un vaporizador directa o indirectamente. Cuando se emplea como material de carga un condensado de pirólisis o nafta de pirólisis, las válvulas 17 y 18 están cerradas y el condensado de pirólisis procedente de la zona de almacenamiento 10 pasa por los conductos 11 y 14 directamente al venturi 15, que está unido al vaporizador 16.

15 Sin embargo, en una operación preferida, puede ser preparada una fracción particular de un material de carga formado por gasolina de pirólisis completa en un fraccionador de la alimentación y ser enviada al vaporizador. En esta operación preferida, las válvulas 19 y 20 están cerradas y la gasolina de pirólisis procedente de la zona de almacenamiento 10 es enviada por los conductos 11 y 21 al fraccionador de alimentación 22. En el fraccionador de alimentación, se separa del material de carga una fracción particular, por ejemplo la fracción que hierve entre 54° y 149°C aproximadamente, y después es transmitida al venturi 15 por los conductos 23, 13 y 14. La fracción de punto de ebullición más bajo procedente del fraccionador de la alimentación está
20
25
30 constituida principalmente por hidrocarburos C₅ y más lige-



389061

1 ros y se extrae por el conducto 24 para una nueva separación
y/o utilización como combustible. Los hidrocarburos C_9 y las
colas más pesadas son extraídos del fraccionador de alimen-
tación (mediante dispositivos no mostrados) para uso funda-
5 mentalmente como combustible.

En cualquiera de ambas realizaciones, la gasolina de
pirólisis de la zona de almacenamiento 10 es elevada prefe-
riblemente a la presión de operación deseada y puede ser
calentada desde 93° hasta un máximo de unos $149^\circ C$ (por me-
10 dios no mostrados) antes de su introducción en el vaporiza-
dor 16. Si se desea puede agregarse azufre, v.g. en forma de
disulfuro de carbono, para mantener un nivel de azufre en
el material de carga que se encuentra en el conducto 13 que
reduzca al mínimo la polimerización en el vaporizador 16 y man-
15 tenga sulfurado el catalizador en la zona de reacción 31.

Se ha encontrado que cuando la concentración de azu-
fre en la carga que atraviesa el vaporizador se mantiene al-
rededor de 0,01 %, calculado sobre el peso de los hidrocar-
buros, el compuesto de azufre actúa como inhibidor de la
20 polimerización e impide la deposición de polímero en el va-
porizador y en las líneas de conexión, además de mantener en
estado sulfurado al catalizador de molibdato de cobalto.
Aunque no se ha observado ningún efecto perjudicial debido
a la presencia de un exceso de azufre, no se obtiene ningun-
25 na ventaja adicional agregando compuestos de azufre hasta
que el total de los mismos es superior a 0,05 % aproxima-
damente. Aunque no está limitado a esta operación precisa, el
uso de la inhibición de la polimerización mediante azufre es
especialmente importante en la vaporización de los materia-
30 los de carga que contienen 10 % o más de materias fácilmente

389061



1971

1

polimerizables como ciclodiolefinas y compuestos del tipo de estireno.

5

El material de carga proporcionado por el conducto 13 puede ser mezclado con el líquido procedente del conducto 25, que no ha sido vaporizado en el vaporizador 16. Sin embargo, en general la válvula 26 está cerrada y el material de carga procedente del conducto 13 pasa a través del conducto 14 hasta el venturi u otro medio adecuado de mezcla o contacto, 15, donde se mezcla con gas de reciclaje conteniendo hidrógeno caliente (v.g. 371° a 593°C) procedente del conducto 27. La mezcla combinada de material de carga y gas conteniendo hidrógeno se evapora instantáneamente en el vaporizador 16 que funciona entre unos límites de presión comprendidos aproximadamente entre 800 y 1200 psig (56 y 84 kg/cm² manométricos) y a una temperatura comprendida aproximadamente entre 177° y 288°C, donde alrededor del 0,5 al 4 % del volumen del líquido y generalmente del 1 al 2 % en volumen permanece sin vaporizar. El exceso acumulado de carga no vaporizada se extrae por el conducto 28, regulado por la válvula 29 y es despreciado o reciclado al fraccionador de la alimentación (por medios no mostrados).

10

15

20

25

30

La mezcla vaporizada pasa desde el vaporizador por el conducto 30 y una vez realizados los ajustes requeridos de la temperatura (v.g. mediante un calentador o mezclando con hidrógeno adicional, no mostrado) entra en la primera zona de reacción 31 donde la mezcla se pone en contacto con el catalizador de molibdato de cobalto sulfurado. El efluente de la primera zona de reacción pasa después por el conducto 32 al calentador 33 y a continuación es trans-

389061



MAR 1971

1 mitido por el conducto 34 a la segunda zona de reacción 35
que contiene el catalizador de cromo-alúmina. Las condicio
nes de operación para la primera y segunda zonas de reac
ción han sido establecidas anteriormente.

5 El efluente del reactor de la segunda zona de reac
ción se somete a intercambio de calor con gas de recicl
y posiblemente con otras fuentes en el cambiador de calor
37 y después es enfriado normalmente a unos 27°C en un
segundo cambiador de calor 39, después de atravesar los con
ductos 36 y 38, respectivamente. El efluente frío del reac
tor atraviesa el conducto 40 hasta un separador 41 de gas-
10 líquido. El gas escapa del separador por el conducto 42 y
junto con hidrógeno adicional procedente de la fuente 43
(y del conducto 44) recorre el conducto 45 hasta la bomba
de recicl o compresor 46. El gas conteniendo hidrógeno
15 reciclado, después de atravesar el conducto 47 y el cam
biador de calor 37, pasa por el conducto 48 y por el ca
lentador 49 para alcanzar la temperatura requerida antes
de ser devuelto al venturi 15 por el conducto 27. A menos
20 que se provean medios de purificación para la corriente
de gas reciclado, debe descargarse una porción del gas se
parado (para uso como combustible) y reemplazarse por hi
drógeno limpio para mantener la pureza deseada.

25 El líquido procedente del separador 41 de gas-líquido
es enviado por el conducto 50 al estabilizador 51. Las
cabezas procedentes del estabilizador normalmente atravie
san el conducto 52 hasta una planta de gas para uso como
combustible, mientras que el líquido es enviado desde el
fondo del estabilizador por el conducto 53 a un tratador
30 de arcilla y una torre de fraccionamiento de benceno. La

389061



1971

1 fracción de colas de la torre de fraccionamiento de bence-
no puede ser reciclada al vaporizador, al fraccionador de
la alimentación o preferiblemente al conducto 32 por me-
5 dios adecuados. Las colas de la torre de benceno contienen
difenilo y el reciclo de este difenilo suprime la forma-
ción adicional de difenilo y aumenta la selectividad de
producción de benceno. Si se desea, el tolueno puede ser
recuperado como producto de la fracción de colas.

10 Debe entenderse que pueden utilizarse más de un reac-
tor o más de un lecho de catalizador en cada zona de reac-
ción, realizando los ajustes adecuados de las condiciones
teniendo en cuenta el grado de conversión deseado en cada
reactor. Se obtiene una mayor flexibilidad y un mejor con-
trol de la operación mediante el uso de varios reactores.
15 Pueden utilizarse varios reactores distintos en la misma
envolvente.

20 La realización mostrada en la Figura 2 ilustra otra
disposición del proceso ligeramente modificada, y además
identifica parte del equipo no ilustrado específicamente
en la Figura 1. Las partes similares siguen la misma nume-
ración que en la Figura 1. Así, la nafta de pirólisis com-
pleta procedente del conducto 11 es fraccionada en el frac-
cionador 22 para obtener la fracción deseada (por ejemplo
66-149°C) utilizada como carga para el proceso. Una corrien-
25 te de hidrocarburos C₅ y más ligeros se descarga en el con-
ducto 24 mientras que las colas pesadas (C₉+) son rechaza-
das para combustible o para otros usos a través del conduc-
to 200.

30 La fracción lateral seleccionada se extrae del frac-
cionador de alimentación por el conducto 23 y se pasa al

389061



1971

1 vaporizador 16. A esta carga se puede agregar azufre en
forma de CS_2 o mercaptano a través del conducto 201. La
corriente de hidrógeno caliente procedente del conducto 27
es rociada directamente en el vaporizador 16 y es la constituí
5 da por hidrógeno limpio de la fuente 43 e hidrógeno de re-
ciclo del separador 41, ambos precalentados a la temperatu-
ra requerida en el horno 49. Como en la realización previa
mente descrita, la porción vaporizada, constituida por 96
10 en volumen o más de los hidrocarburos admitidos por el con-
ducto 14, es enviada al hidro-pretratador 31 con ajuste in-
termedio de la temperatura cuando sea necesario o conve-
niente. La porción no vaporizada puede ser descargada por
el conducto 28 o puede ser devuelta a un fraccionador 22
por el conducto 204.

15 El efluente hidrogenado procedente de 31, como antes
es sometido a tratamiento sobre catalizador de cromo-alúmi-
na para efectuar el craqueo de los productos no aromáticos
y la desalquilación de los productos alquilaromáticos. En
la realización ilustrada en la Figura 2, se muestran dos
20 reactores 35a y 35b conteniendo catalizador de cromo-alúmi-
na, con refrigeración intermedia del efluente en el conduc-
to 34b mediante una corriente de gas reciclado relativamen-
te fría procedente del compresor 46 pasada a través del con-
ducto 205. Aunque se ilustran dos reactores, 35a y 35b, de-
25 be entenderse que se pueden utilizar tres o cuatro reacto-
res para adaptarse a la capacidad de hidrocraqueo requerida.

30 Como en el caso anterior, se enfría el efluente pro-
cedente del último reactor de cromo-alúmina y el líquido
condensado se separa para la recuperación de benceno. En
este esquema alternativo que estamos describiendo, el

389061



MAR. 1971

1 efluente del conducto 36 se enfría primero mediante agua
fría en 207 dando lugar a la generación de vapor y la co-
rriente así preenfriada es enfriada de nuevo en 39 para
5 efectuar la condensación de los hidrocarburos normalmente
líquidos de la misma; efectuándose la separación de líquido-
gas en 41. Si se desea, la totalidad o parte del gas de
reciclo descargado por el conducto 42 puede ser purificado
por cualquier método deseado, como el mostrado en 208, antes
de la recompresión.

10 El condensado líquido es enviado por el conducto 50
al estabilizador 51 donde se separan los hidrocarburos li-
geros y se obtiene un producto líquido estabilizado que es-
tá concentrado en hidrocarburos aromáticos. En la práctica
15 preferida, el concentrado de compuestos aromáticos se tra-
ta sobre arcilla en 209 y se fracciona en la torre 210 pa-
ra obtener un benceno producto de gran pureza que se envía
al almacenamiento por el conducto 211. Las fracciones de hidro-
carburos de punto de ebullición más alto descargadas en el
conducto 212 pueden ser recicladas a los reactores de des-
alquilación (35a) o, si se desea, puede utilizarse una por-
ción para enfriar la corriente del conducto 34b entre los
20 reactores 35a y 35b.

El procedimiento de la invención puede ser empleado
para obtener buenos rendimientos de benceno de gran pureza,
25 no solamente de la gasolina de pirólisis sino también de
otras mezclas impuras de hidrocarburos de intervalo de ebu-
llición adecuado que son ricas en olefinas y que serían di-
fíciles de manipular de otro modo debido a su contenido re-
lativamente elevado en insaturados polimerizables, como ci-
30 clopentadienos, dicitlopentadienos, estirenos e indenos,

389061



MAR. 1971

1 cuyos insaturados pueden constituir con frecuencia hasta el
 10-40 % del material de alimentación. Entre estos materia-
 les de alimentación se encuentran las naftas de coqueador
 así como las fracciones de petróleo derivadas del horno de
 5 cok, de contenido bajo o alto en azufre y nitrógeno y cual-
 quier material que contenga cantidades relativamente gran-
 des de productos no aromáticos.

 La invención será ilustrada mediante los siguientes
 ejemplos específicos, entendiéndose que no existe ninguna
 10 intención de quedar necesariamente limitados por los deta-
 lles de los mismos, ya que pueden introducirse variaciones
 dentro de los límites de las reivindicaciones del apéndice.

EJEMPLO 1

 Un material de carga de dripoleno con un intervalo
 15 de ebullición comprendido entre 53° y 145°C, tiene las si-
 guientes características:

Peso específico, ° API	44,6
Nitrógeno total, ppm	5
Índice de bromo	64,5
20 Índice de bromo (después de tratado con anhí- drido maleico)	39,4

Composición química, porcentaje en volumen de cada fracción

Parafinas	10,2
Olefinas	30,6
25 Naftenos.	8,2
Aromáticos	<u>51,0</u>
	100,0

 Una mezcla de gas conteniendo hidrógeno y el dripoleno de las características y composición antes indicadas,
 30 se pone en contacto con catalizador de molibdato de cobalto

389061



1971

1 sulfurado, conteniendo antes de la sulfuración 15 % de MoO₃ y 3 % de CoO, en un reactor en las siguientes condiciones:

Operación	(a)	(b)
5 Temperatura, °C	288	232
Presión, psig (kg/cm ²)	600 (42)	600 (42)
Velocidad espacial, VVHL	3	3
Relación de hidrógeno a aceite, 10 mol/mol	4	2

15 En las condiciones de operación mencionadas, el material de carga inicial es hidrogenado hasta un índice de bromo de 35 para el producto (a) y de 47 para el producto (b). Los productos de esta hidrogenación parcial del material de carga, después de destilar por la parte superior de la columna el 95 % en volumen aproximadamente, tienen las características indicadas en la siguiente tabla.

TABLA I

	Carga	Producto	
		(a)	(b)
20 Índice de bromo	64,5	35	47
Después de tratado con anhídrido maleico	39,4	35	47
Goma existente, mg/100 mm	68,4	-	-
25 Lavado con n-hexano	-	0,1	0,6
Goma potencial a 16 horas, mg/100 ml 3000	-	6,8	7,8
Azufre, % en peso	0,090	0,022	0,040
Nitrógeno, ppm	5	-	-

30

389061



1

<u>Tabla I (continuación)</u>		<u>Carga</u>	<u>Producto</u>	
			<u>(a)</u>	<u>(b)</u>
<u>Porcentaje en volumen:</u>				
	Parafinas	10,2	16,8	12,8
5	Monocolefinas	11,3	9,4	14,5
	Diolefinas	5,3	0,0	0,0
	Cicloolefinas	14,0	7,2	11,1
	Naftenos	8,2	15,6	10,6
	Aromáticos	51,0	51,0	51,0
10	Azufre, % en peso	0,090	0,022	0,040
	Porcentaje de desulfurización	-	76	56

EJEMPLO 2

15

En otra operación, la carga tratada era una nafta de dripoleno con un intervalo de ebullición de 47° a 156°C, con un peso específico °API de 45,4 y conteniendo 4,5 ppm de nítrógeno. La hidrogenación se realizó sobre el catalizador de molibdato de cobalto sulfurado, bajo las siguientes condiciones:

20

	Temperatura, °C	316
	Presión, psig (kg/cm ² manométricos)	600 (42)
	Velocidad espacial, VEHL	2
	Relación de hidrógeno a aceite, mol/mol	4

25

Los resultados de la hidrogenación se encuentran en la siguiente tabla.

30

389061- 071

1

TABLA II

	<u>Carga</u>	<u>Producto</u>
Indice de bromo	67,0	0,8
Parafinas, % en volumen	14,2	28,7
5 Olefinas, % en volumen	26,4	0,3
Monoolefinas	9,8	0,3
Diolefinas	5,6	-
Cicloolefinas	11,0	-
Naftenos, % en volumen	8,1	20,2
10 Aromáticos, % en volumen	51,3	50,7
Estireno, % en volumen	2,0	-
Azufre, % en volumen en la carga	0,082	0,0015
Porcentaje de desulfurización	-	98
Goma existente, mg/100 ml	83,8	1,4

15

EJEMPLO 3

Una fracción de intervalo de ebullición 66-149°C de un condensado de pirólisis de la composición indicada en la Tabla III, se carga haciéndola pasar primero por un vaporizador convencional y las cabezas vaporizadas (97 % del volumen de hidrocarburo cargado en el vaporizador) se admiten en el reactor que contiene catalizador de molibdato de cobalto (15 % de MoO₃ y 3 % de CoO sobre alúmina antes de la sulfuración) en estado presulfurado.

20

25

30

389061-1000 1971



TABLA III
PORCENTAJE EN PESO

	<u>Carga</u>	<u>Producto hidrogenado</u>
1		
5		
	Parafinas	0,76
	Monoolefinas acíclicas	0,61
	Diolefinas acíclicas	-
	Cicloolefinas C ₆	-
	Monoolefinas	0,68
	Monocicloolefinas	-
10		
	Diolefinas	0,61
	Diciclodiolefinas	-
	Estireno	
	Viniltolueno	0,24
	Aromáticos	86,61
15		
	Indice de bromo	0,1

El efluente total del reactor de prehidrogenación se pasa a los reactores que contienen catalizador de cromo-alúmina para efectuar el hidrocraqueo de los productos no aromáticos y la desalquilación de los productos alquilaromáticos.

20 Las condiciones de operación a la entrada del reactor de molibdato de cobalto son las siguientes:

25	VEHL	0,5
	Temperatura, °C	288
	Presión, psig (kg/cm ² manométricos)	800 (56)
	Relación molar hidrógeno/hidrocarburo	6

30 La alimentación fresca contiene alrededor de 1,5 a 3 partes por millón de azufre. Con objeto de mantener el catalizador en estado totalmente sulfurado, se agrega al material de alimentación formado por un condensado de pirólisis, antes de la vaporización, 1000 ppm de dodecilmercaptano. El

389061



1971

1 efluente de la reacción se recoge durante un periodo de
 58 días y se procesa sobre catalizador de cromo-alúmina en
 la forma descrita más adelante. La composición del efluen-
 te del reactor de molibdato de cobalto se encuentra en la
 5 Tabla III, sin tener en cuenta el hidrógeno presente. Los
 reactores de cromo-alúmina (dos en serie) funcionan en las
 condiciones nominales descritas durante dos operaciones
 independientes, utilizando en la primera operación el
 efluente de hidrogenación solamente y en la otra operación
 10 adicionando parafinas y naftenos para determinar el efecto
 de una menor concentración de productos aromáticas. Los re-
 sultados se encuentran en la Tabla IV.

15 En la operación C, la carga entra en el primer reactor
 del sistema de dos reactores de cromo-alúmina a 590°C y es
 descargada a 633°C y enfriada a 591°C, a cuya temperatura
 el efluente total entra en el segundo reactor, abandonándo-
 lo a 634°C. En la operación D, la carga entra en el primer
 reactor a 588°C abandonándolo a 637°C y se enfría a 593°C,
 a cuya temperatura es admitida en el segundo reactor, del
 20 que sale a 635°C.

TABLA IV

CONDICIONES DE LA OPERACION (CATALIZADOR DE CROMO-ALUMINA)

	<u>Operación C</u> (sin hidro- carburo adi- cional)	<u>Operación D</u> (sin hidro- carburo adi- cional)
25 Temperatura media, °C	613	610
Presión, psia (kg/cm ² abs.)	815 (57,3)	815 (57,3)
VEHL	0,88	0,94
Tiempo de permanencia	40	35,5
H ₂ limpio/aromáticos, mol/mol	2,56	4,11
30 Gas reciclado/aromáticos, mol/mol	5,41	5,83

389061



R. 1971

1	Composición	Operación C		Operación D	
		Alimenta- ción neta, porcentaje en moles	Producto neto, por centaje en moles	Alimenta- ción neta, porcentaje en moles	Producto neto, por centaje en moles
5	H ₂	68,85	50,78	75,82	59,02
	Parafinas y olefi- nas C ₁ a C ₃	0,00	21,17	0,00	20,74
	Parafinas y olefi- nas C ₄	0,01	0,20	0,01	0,41
10	C ₅	0,22	0,15	0,14	0,19
	C ₆	0,34	0,01	0,70	0,03
	Ciclopentano	2,31	0,20	1,45	0,51
	Metilciclopentano	0,62	0,01	0,70	0,02
	Ciclohexano	0,22	0,00	0,83	0,00
15	Metilciclohexano	0,24	0,00	0,89	0,00
	Benceno	15,13	23,54	10,35	13,89
	Tolueno	8,05	3,41	5,34	4,42
	Etilbenceno	1,09	0,18	0,78	0,29
	Xilenos	2,29	0,14	1,72	0,33
20	Aromáticos C ₉	0,25	0,00	0,22	0,02
	Naftaleno	0,01	0,09	0,00	0,07
	Difenilo	0,00	0,11	0,00	0,03
	No cíclicos C ₇ y C ₈	0,26	0,00	0,78	0,00
	No identificados	0,09	0,01	0,07	0,01
		<u>Calidad del producto</u>			
25	Punto de congelación, °C			5,54	5,49
	Tiofenos, ppm			0,10	0,10
	Indice de bromo			0,20	2,80
	Residuo del producto líquido, % en peso			0,07	0,17
	Pureza del benceno, % en peso			99,988	99,954

30 El procedimiento de la invención puede ser utilizado eficazmente en la conversión de cualquier corriente im-

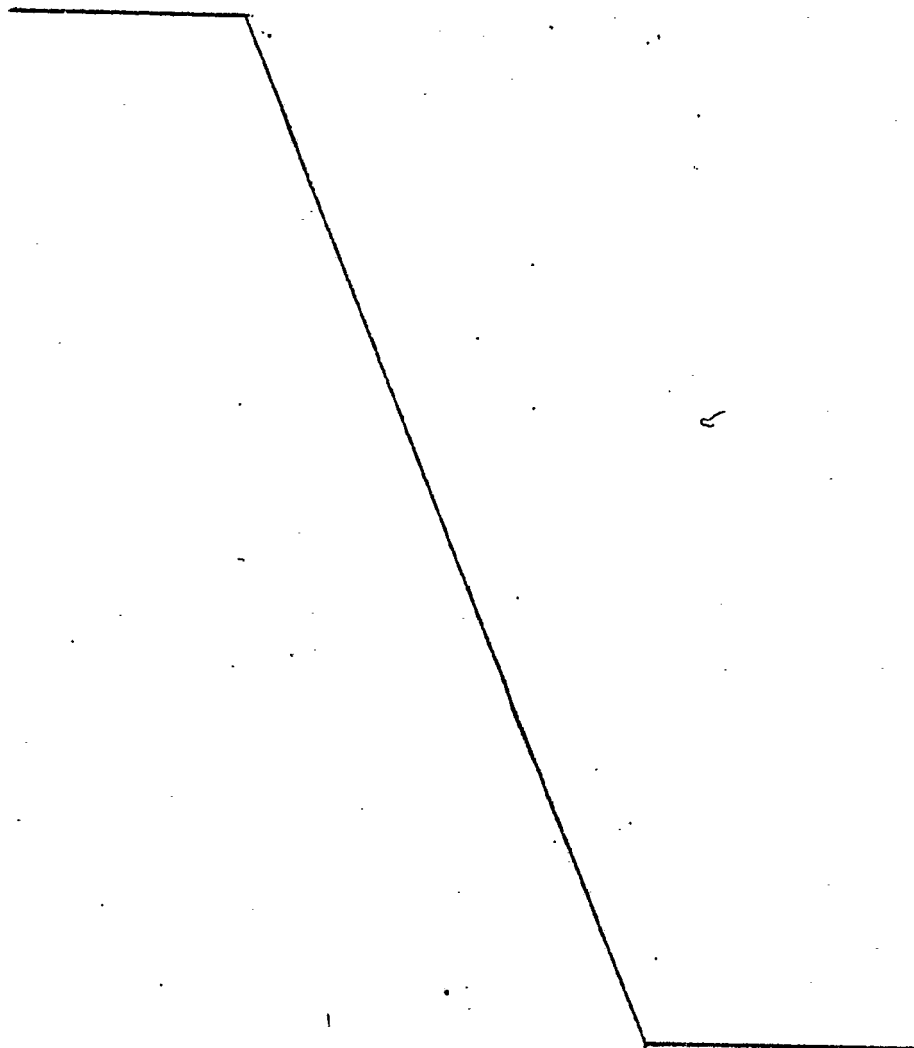
389061



1
5
10
15
20
25
30

pura de hidrocarburos aromáticos conteniendo hidrocarburos C_6 a C_8 en un benceno extraordinariamente puro en una sola planta integrada. La aporización de la alimentación se realiza en forma continua sin ensuciar los cambiadores de calor y todas las secciones de la planta pueden funcionar continuamente durante periodos de 3 meses o más sin necesidad de regenerar o sustituir el catalizador. Además, puede ser restaurada la actividad de los catalizadores de cada sección por simple regeneración en aire diluido.

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



389061



1971

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de benceno de gran pureza a partir de un material de alimentación contaminado con azufre conteniendo productos aromáticos C₆-C₉ e hidrocarburos acíclicos, cuyo procedimiento consiste en:

hacer reaccionar catalíticamente dicho material de alimentación con un gas conteniendo hidrógeno en condiciones que realizan la hidrogenación de los compuestos insaturados fácilmente polimerizables y la desulfurización, en una primera zona de reacción;

poner en contacto el efluente de la primera zona de reacción, en forma de vapor, con un catalizador de cromo-alúmina que contiene de 15 a 25 % de Cr₂O₃ incorporado en una base de alúmina derivada de la deshidratación de alúmina hidratada conteniendo como mínimo 50 % de β-trihidrato, en una segunda zona de reacción, bajo condiciones de hidrocraqueo, siendo dichas condiciones de reacción tales que cualquier azufre residual en la alimentación de dicha zona se convierte en H₂S;

separar el efluente de la segunda zona de reacción en una fase líquida y una fase de vapor; y

recuperar un producto benceno de gran pureza de dicha fase líquida.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE BENCENO DE GRAN PUREZA".

389061



1971

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de veinticinco páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5

Madrid, 9 de Marzo de 1.971

BERNARDO FIGUEROA

P.P.

10

15

20

25

30

382061 SPAIN 382061

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

HOJA UNICA

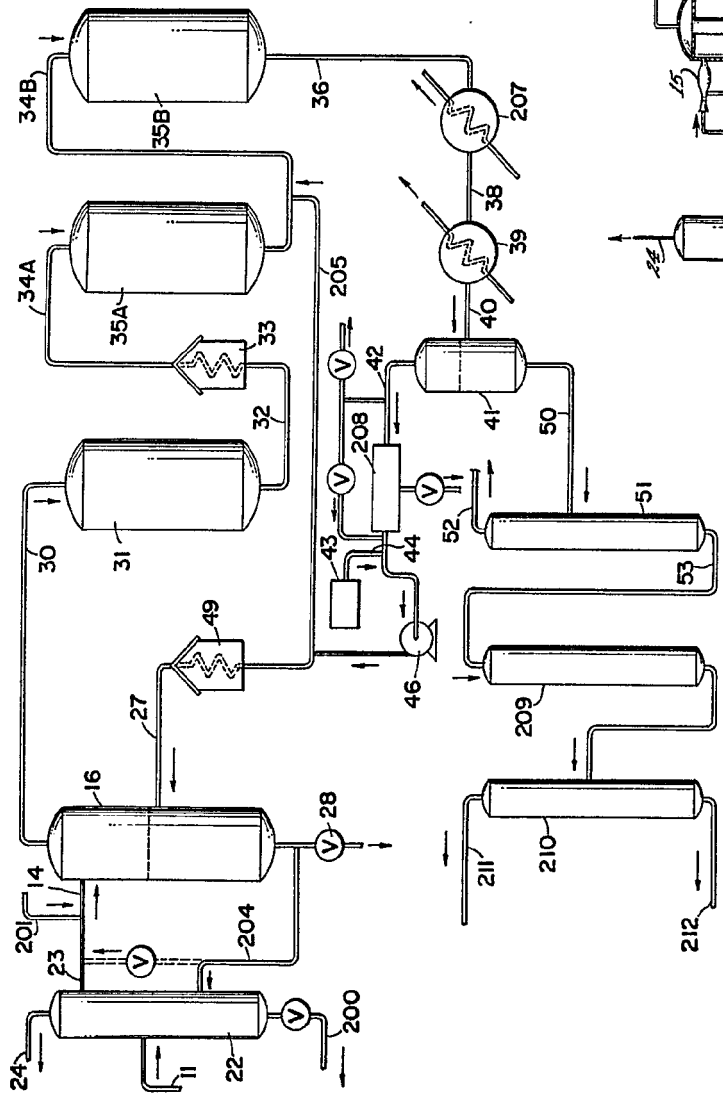
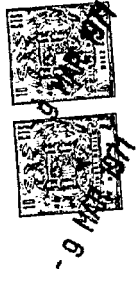


Fig. 1

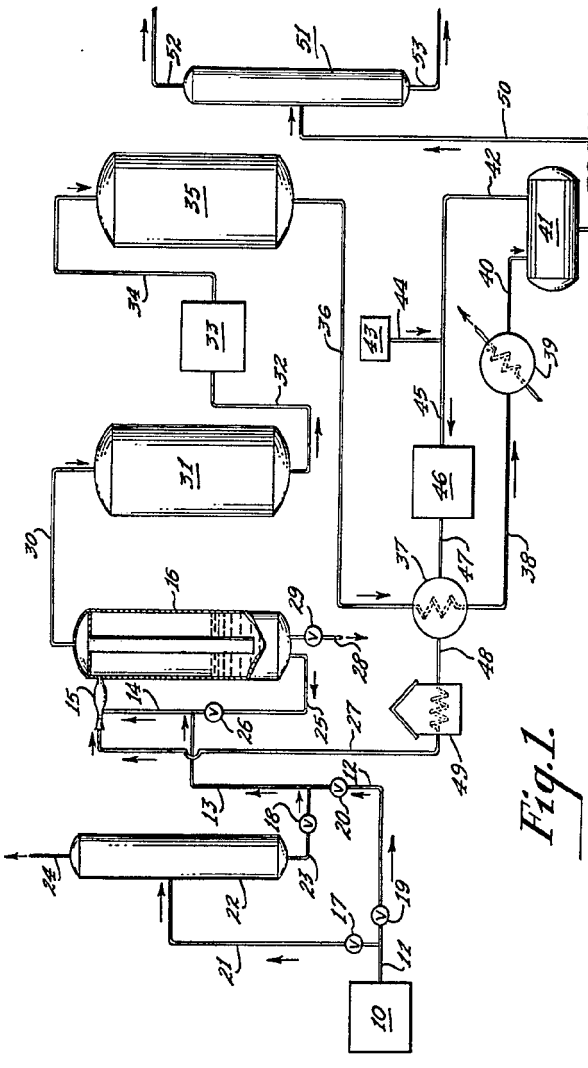


Fig. 2

ESCALA VARIABLE
MADRID, 9 DE Mayo DE 1971
BERNARDO JIMKIA
P. P.

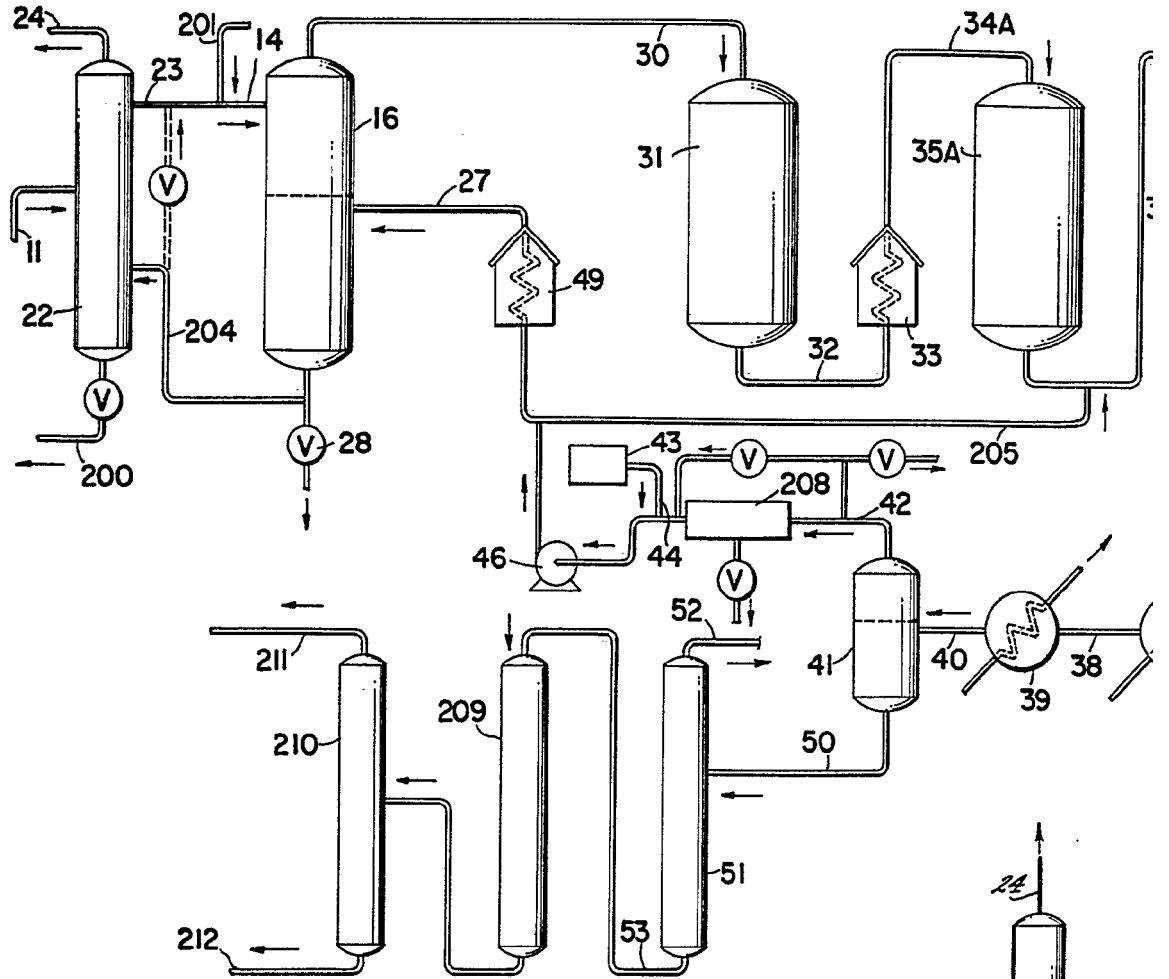
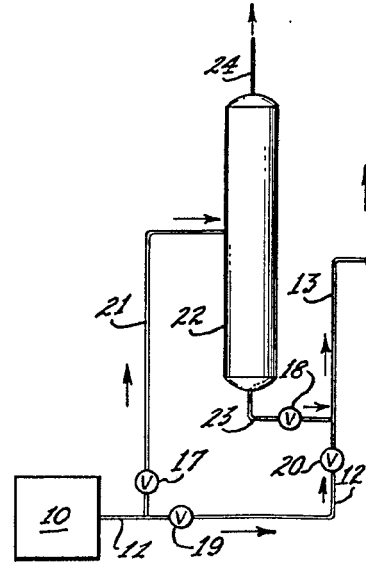


Fig. 2



49.

Fig.

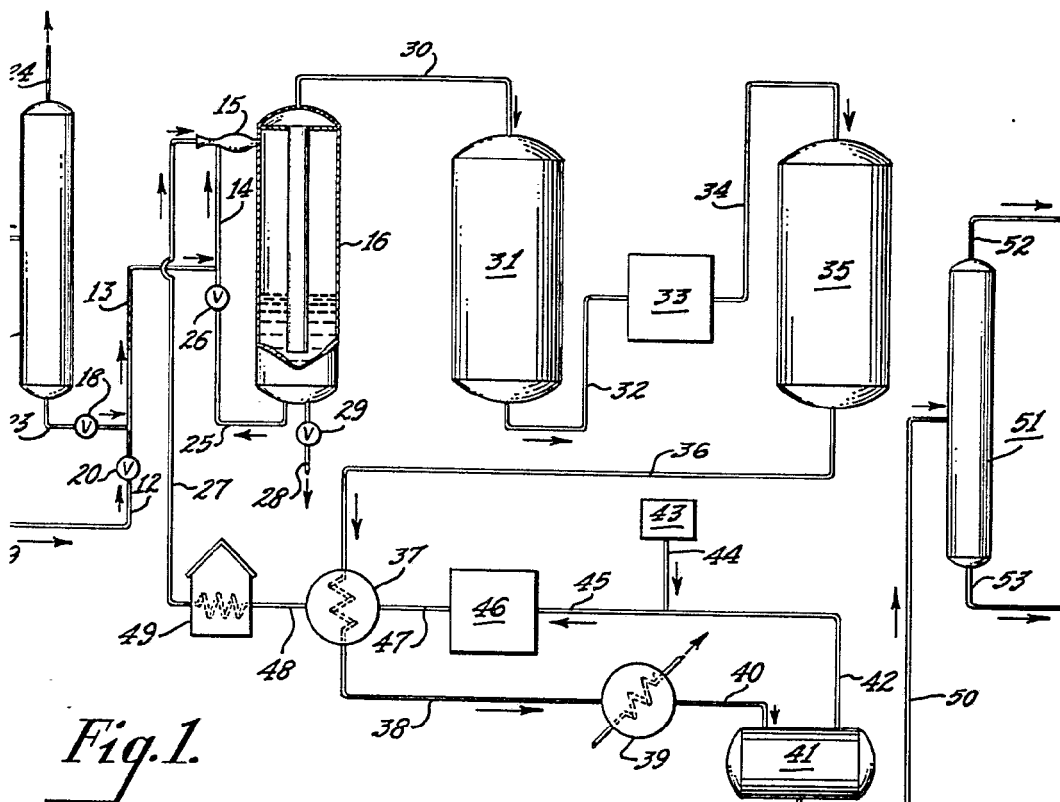
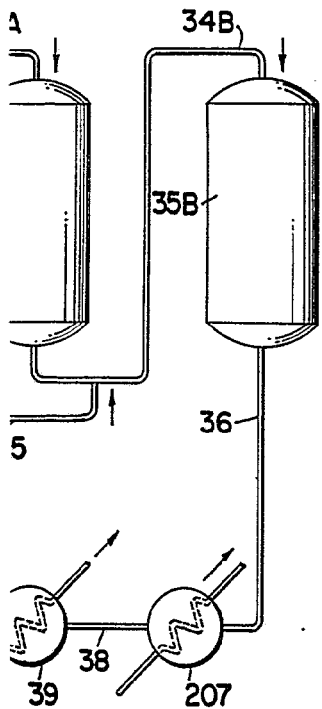


Fig. 1.

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 9 DE Marzo DE 1971
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.