

Int. Cl.: C10G, C07



408068

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street. NEW-YORK

N.Y. 10017 U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE HIDROCARBUROS

Prioridad: Patente estadounidense n.º 197.832 del 11-11-71

POOR
QUALITY

400003

27 OCT 1942



1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
producción de hidrocarburos aromáticos. Más especialmente,
la invención se refiere a un procedimiento para la prepara-
ción y recuperación de tri- y tetra-metilbencenos por despro-
5 porción de tolueno.

Los trimetilbencenos, como el mesitileno, represen-
tan una valiosa clase de hidrocarburos y pueden encontrarse
en la fracción aromática C₉ procedente de un reformador ca-
talítico. Sin embargo, la recuperación de este trimetilben-
ceno de esta fracción aromática C₉ con una gran pureza me-
10 diante destilación no es practicable debido a que la corrien-
te también contiene cantidades importantes de orto-etilto-
lueno, el cual hierve dentro de menos de 1°F (0,55°C) del
punto de ebullición del mesitileno. Los tetrametilbencenos
como el dureno, por otra parte, se encuentran solo a bajas
15 concentraciones en los materiales aromáticos normalmente en-
contrados en una refinería, por ejemplo en la fracción aro-
mática C₁₀ procedente de un reformador catalítico. En la ac-
tualidad, los trimetilbencenos como el pseudocumeno y el me-
sitileno son hidrocarburos muy interesantes y están siendo
20 buscados en cantidades cada vez mayores. Estos productos arc-
máticos metilados son valiosos componentes en la producción
del anhídrido trimelítico, plastificante de excelente compor-
tamiento, ácido trimésico empleado en los polímeros reticu-
lados y mesidina, intermediario de colorantes. El dureno es
25 un material valioso en la fabricación de polímeros resisten-
tes a altas temperaturas por conversión del mismo en dianhí-
drido piromelítico.

Aunque aumentar la disponibilidad de tri- y tetra-
metilbencenos es naturalmente una consideración de importan-
30

408068



1 cia primordial, existe además la demanda de un procedimiento
flexible que sea capaz de proporcionar otros valiosos subpro-
ductos para responder a las necesidades del mercado, como,
por ejemplo, isómeros seleccionados del xileno y componen-
5 tes aromáticos de alto octano adecuados para mezclar con ga-
solinas de nafta para motores. Como tal, un procedimiento
muy valioso sería el que permitiera la recuperación de todos
los hidrocarburos antes mencionados con una gran pureza y
en cantidades que dependieran de las condiciones prevalecten-
10 tes en el mercado.

 Esta invención proporciona un procedimiento para la
conversión de tolueno en otras valiosas fracciones hidrocar-
bonadas.

15 Mediante esta invención es posible proporcionar un
procedimiento para la síntesis y recuperación de tri- y
tetra-metilbencenos a partir de tolueno, con gran pureza.

 Mediante esta invención es posible proporcionar un
procedimiento para la producción y recuperación de tri- y
tetra-metilbencenos, donde las corrientes recuperadas están
esencialmente exentas de productos aromáticos etilados.
20

 En sentido general, esta invención considera un pro-
cedimiento para la producción de hidrocarburos aromáticos
metilados, que comprende las etapas de:

- 25 (a) desproporcionar catalíticamente el tolueno en presencia
de hidrógeno;
- (b) separar el producto de (a) en una fracción bencénica,
una fracción toluénica, una fracción C₈ y una fracción
C₉ y más pesada, y reciclar dicha fracción toluénica a
(a);
- 30 (c) desproporcionar catalíticamente dicha fracción C₈ de (b)

408068



1
5
10
15
20
25
30

- en presencia de hidrógeno;
- (d) separar el producto de (c) en una fracción C₆ a C₈, una fracción C₉ y una fracción C₁₀ y más pesada y reciclar dicha fracción C₆ a C₈ a la etapa (b) y
 - (e) recuperar dicha fracción C₉ de (d).

El tolueno, como material de alimentación para este procedimiento, es el más abundante y menos costoso de los diversos metilbencenos y se obtiene fácilmente con una gran pureza. El procedimiento aquí descrito implica el uso de reacciones de desproporción en fases múltiples. Aunque no obstante se forman algunas impurezas en el curso de la desproporción, los tri-metilbencenos y tetra-metilbencenos, mesitileno, pseudocumeno y dureno, pueden ser producidos con buenos rendimientos y recuperados en forma pura empleando medios convencionales de separación y recuperación, como por ejemplo fraccionamiento y, en el caso del dureno, cristalización. Entre los coproductos recuperables y valiosos se encuentran el benceno y los xilenos.

En una realización de este invento, se considera un procedimiento continuo y cíclico para la producción de trimetilbencenos, cuyas etapas comprenden la desproporción de tolueno y separación del producto de conversión de una fracción C₈, sometimiento de la fracción C₈ a una nueva desproporción para producir un efluente enriquecido en trimetilbencenos, separación posterior del efluente de una fracción C₉ y a continuación separación y recuperación de mesitileno de la fracción C₉. Alternativamente, el pseudocumeno puede ser recuperado de la fracción C₉ sólo o en unión del mesitileno.

En una realización muy preferida, esta invención con-

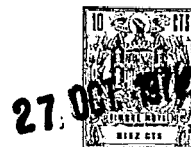
408068



1 sidera un procedimiento continuo para la preparación de hi-
drocarburos aromáticos metilados, cuyas etapas comprenden
la introducción de una alimentación limpia de tolueno en
un reactor de desproporción, en presencia de hidrógeno y un
5 catalizador, separación del efluente del reactor en una co-
rriente bencénica, una corriente toluénica, una corriente
C₈ y una corriente C₉ y más pesada. El tolueno no convertido
es reciclado al reactor de desproporción de tolueno, el ben-
ceno puede ser recuperado directamente y la fracción C₉ y
10 más pesada es recuperada y puede ser enviada a una mezcla
de nafta para motores. En tanto en cuanto la fracción aromá-
tica C₈ separada, formada por desproporción del tolueno, con-
tiene una pequeña cantidad de etilbenceno, es conveniente
cierta purificación de esta corriente predominantemente xi-
15 lénica antes de cargar la misma en el segundo reactor de
desproporción. De preferencia, la corriente introducida en
el segundo reactor de desproporción contiene menos del
0,3 % en peso de etilbenceno. Por ejemplo, en el caso en
que no se proyecten separaciones de xilenos, entonces la
20 cantidad menor de etilbenceno en la corriente aromática C₈,
generalmente alrededor de 1 %, puede ser separada por des-
tilación de la corriente y eliminación de una corriente de
cabezas rica en etilbenceno. También puede sacarse con las
cabezas algo de paraxileno junto con el etilbenceno pero la
25 corriente C₈ residual estará esencialmente exenta de etilben-
ceno y como tal puede ser utilizada como alimentación del
segundo reactor de desproporción.

30 En el caso en que tenga que recuperarse el paraxile-
no, por ejemplo por cristalización fraccionada, la corriente
aromática C₈ separada se dirige primero a una unidad de re-

408068



1 recuperación de paraxileno y después el etilbenceno es sepa-
rado de la corriente C₈ empobrecida en paraxileno por desti-
lación, como ya se ha mencionado. Los xilenos residuales,
a saber ortoxileno y metaxileno, que forman la corriente C₈
5 empobrecida, son después introducidos en el segundo reactor
de desproporción. La recuperación de paraxileno de la co-
rriente C₈ representa una realización preferida de esta in-
vención.

10 En otra realización, el ortoxileno es recuperable de
la corriente aromática C₈ separada por fraccionamiento, ex-
trayendo por la cabeza los aromáticos C₈ restantes. El etil-
benceno puede ser separado de la corriente empobrecida en
ortoxileno por destilación y eliminación de las cabezas ri-
cas en etilbenceno. En otra realización, el metaxileno pue-
de ser separado por sulfonación, como se describe en la pa-
15 tente estadounidense nº 3.311.670.

Alternativamente, cada uno de los aromáticos C₈ pue-
de ser separado por adsorción cromatográfica cíclica.

20 El residuo de la separación del etilbenceno es des-
pués introducido en un segundo reactor de desproporción don-
de se pone en contacto con un catalizador e hidrógeno y el
efluente de este segundo reactor pasa a un sistema de dos
fraccionadores para la separación y recicló. Las cabezas del
primer fraccionador comprenden una fracción aromática C₆-C₈
que es reciclada y se une al efluente líquido del reactor
25 de desproporción de tolueno y es separada simultáneamente
en las corrientes componentes antes citadas. Puede recupe-
rarse una fracción C₁₀ y más pesada del primer fraccionador,
dirigiéndola a una mezcla de nafta para motores. La fracción
30 C₉ procedente del primer fraccionador es después introducida

408068



1 en el segundo fraccionador, donde una corriente de cabezas
compuesta por cantidades residuales de xilenos y meta- y
para-etiltoluenos es dirigida a una mezcla de combustible
5 para motores, el mesitileno y/o el pseudocumeno son recupe-
rados y una fracción de punto de ebullición más alto que
contiene pseudocumeno no recuperado y hemimeliteno es recu-
perada como oclas y reciclada para su reintroducción al se-
gundo reactor de desproporción.

10 En una realización especialmente interesante, la
fracción C₁₀ y más pesada, recuperada del primero de los dos
fraccionadores, es introducida en una secuencia de recupera-
ción de dureno que consiste en separar de esta fracción un
concentrado que hierve en el intervalo de 188 a 195°C. La
alimentación 188-195°C es mezclada preferiblemente con un
15 hidrocarburo ligero como n-hexano y después enfriada a una
temperatura comprendida aproximadamente entre -30° y 100°F
(-34 y +38°C) en un cambiador de superficie rascada. La sus-
pensión resultante puede ser separada por ejemplo por centri-
fugación en un filtrado y una torta. La torta puede ser sus-
20 pendida de nuevo con el hidrocarburo ligero y recristaliza-
da. Después de separar el hidrocarburo ligero, la torta con-
tiene más del 95 % de dureno. El filtrado después de sepa-
rado el hidrocarburo ligero puede ser reciclado al segundo
reactor de desproporción. La fracción C₁₀ y más pesada empo-
25 brecida en fracción que hierve a 188-195°C, junto con las
colas C₉ y más pesadas separadas del efluyente de despropor-
ción de tolueno inicial, conteniendo cada una de ellas de-
rivados etilaromáticos, como ortoetiltolueno, son después
introducidas en una unidad de desetilación donde los grupos
30 etilo funcionales alquilados a los metilbencenos son separa-

408068



1 dos por craqueo, preferiblemente por hidrocraqueo térmico.
El producto desetilado es después reciclado para su intro-
ducción en el segundo reactor de desproporción. Esta última
realización es convenientemente empleada cuando se desea
5 obtener cantidades mayores de dureno ya que el reciclo de
los tetrametilbencenos y pentametilbencenos desetilados
aumenta la cantidad de la fracción C_{10} que contiene dureno.

Refiriéndonos a la figura, esta invención puede ser
comprendida más fácilmente. El tolueno del conducto 2 es in-
10 troducido en el reactor de desproporción 4 donde el tolueno
se pone en contacto con un catalizador e hidrógeno y se des-
proporciona a benceno, xilenos, trimetilbencenos y etilaro-
máticos. El efluente líquido del reactor 4 es descargado
por el conducto 6 e introducido en el fraccionador 8 donde
15 el benceno es recuperado como cabezas por el conducto 10 y
el tolueno es separado y reciclado al reactor de despropor-
ción 4 por los conductos 12 y 2. Del fraccionador 8 se saca
una fracción de colas C_9 y más pesadas a través del conduc-
to 14 y se recupera a través del conducto 16 para dirigirla
20 a una mezcla de nafta para motores. Diversos sistemas cata-
líticos son capaces de desproporcionar el tolueno y el cata-
lizador empleado en el reactor de desproporción 4 puede ser
cualquiera de los materiales comerciales conocidos, como
sílice-alúmina, fluoruro de aluminio, zeolita X intercambia-
da con tierras raras, zeolita Y hidrógeno y mordenita ácida.
25 En una realización preferida, el catalizador empleado en el
reactor de desproporción 4 comprende una mordenita descatio-
nizada que contiene un metal del grupo VIII sulfurado, como
se describe en la patente estadounidense nº 3.476.821. Al-
ternativamente, el catalizador puede ser una combinación de
30

408068

27



1 mordenita hidrógeno, alúmina y un metal del grupo VIII sul-
furado o una combinación que comprende una mordenita hidró-
geno y un metal del grupo IB, sólo o en combinación con un
metal del grupo VIB. Las condiciones adecuadas para despro-
5 porcionar la alimentación de tolueno en el reactor de des-
proporción 4 comprenden una temperatura de unos 400 a
1000°F (204 a 538°C), preferiblemente alrededor de 500 a
950°F (260 a 510°C), unas presiones de 100 a 2500 psig
(7 a 175 kg/cm² manométricos), preferiblemente de 200 a
10 2000 psig (14 a 141 kg/cm² manométricos), unas velocidades
espaciales horarias del líquido de 0,2 a 10 y unas relacio-
nes molares de hidrógeno a hidrocarburo de 1:1 a 20:1.

15 Cuando se opera con los catalizadores a base de sul-
furos de metales del grupo VIII antes mencionados, es nece-
sario agregar una pequeña cantidad de un sulfuro a la ali-
mentación para mantener la selectividad del catalizador. Es-
to puede conseguirse introduciendo sulfuro de hidrógeno en
la corriente de hidrógeno, agregándose esta última junto con
la alimentación de tolueno al reactor de desproporción. El
20 consumo de hidrógeno en el proceso es bajo y principalmente
se limita a las pérdidas por solución y a la generación de
naftenos. Naturalmente, el hidrógeno y el sulfuro de hidró-
geno pueden ser separados de los productos totales del reac-
tor 4 y reciclados.

25 La fracción C₈ es recuperada del fraccionador 8 por
el conducto 18 y es introducida en el reactor de despropor-
ción 20. Se ha encontrado que la corriente C₈ procedente
del fraccionador 8 está sustancialmente exenta de hidrocar-
buros etilaromáticos como etilbenceno y que los derivados
etílicos como etiltoluenos y etilxilenos son separados por
30

408068

- 10 -



1 el conducto 14 en la fracción C_9 y más pesada. El reciclado
directo de la fracción C_9 y más pesada al reactor 4 es evi-
tado específicamente ya que esta práctica aumenta las con-
centraciones de impurezas etilaromáticas en la fracción C_8
3 recuperada por el conducto 18. La fracción C_8 , sustancial-
mente exenta de etilaromáticos en el conducto 18 y conte-
niendo alrededor de 1 % de etilbenceno, es preferiblemente
destilada antes de su introducción en el reactor de despropor-
ción 20, separándose por la cabeza una corriente rica
10 en etilbenceno. De esta forma, se introduce en el reactor
20 una alimentación que contiene menos del 0,3 % en peso de
etilbenceno.

15 En una realización muy preferida, la fracción C_8 es
introducida en el separador de xileno 22 donde, por ejem-
plo, se separa paraxileno por cristalización de la fracción
 C_8 en el separador 22 a través del conducto 24 y el resto
de la corriente C_8 es preferiblemente destilado con objeto
de reducir el contenido en etilbenceno a menos del 0,3 % en
peso antes de entrar en el reactor 20 de desproporción por
20 el conducto 18. El isómero de xileno particular, es decir,
orto-, meta- o para-xileno, puede ser separado de la mezcla
de isómeros C_8 en el conducto 18 por los diversos métodos
conocidos en la técnica y la fracción C_8 residual después
de la separación puede ser recuperada como refinado, aguas
25 madres, fracción de destilación, filtrado u otra fracción,
según la técnica particular empleada. En el caso del paraxi-
leno, el separador 22 puede estar formado por una zona de
cristalización fraccionada a través de la cual se introdu-
ce la corriente C_8 y en la que el paraxileno es cristaliza-
do a bajas temperaturas. La mezcla cristalizada es introdu-

30

408068



1 cida a continuación en una centrífuga de la que se separa el
paraxileno cristalizado en forma de torta y las aguas ma-
dres o residuo, recuperadas como filtrado después de sepa-
5 rar el etilbenceno, son introducidas en el reactor 20. Al-
ternativamente, el paraxileno cristalizado puede ser sepa-
rado por filtración, decantación u otro medio de separación
de sólido-líquido adecuado.

10 Otra posibilidad consiste en separar el ortoxileno
de la fracción C₈ del conducto 18 por fraccionamiento, a
continuación separar el etilbenceno como cabezas de la fracción C₈
empobrecida en ortoxileno e introducir en el reactor 20 el resto
constituído por para- y meta-xileno. Cuando se trata de recuperar
el metaxileno, puede ponerse en práctica la sulfonación descrita
15 en la patente estadounidense nº 3.311.670 y el etilbenceno puede ser
separado después por destilación.

20 Dentro del reactor 20, la fracción C₈ es despropor-
cionada en presencia de hidrógeno, bajo condiciones de con-
versión que incluyen una temperatura comprendida entre unos
400 y 900°F (204 y 482°C), preferiblemente entre unos 450
y 850°F (232 y 454°C), unas presiones de 100 a 2500 psig
(7 a 175 kg/cm² manométricos), preferiblemente de 200 a
2000 psig (14 a 141 kg/cm² manométricos), unas velocidades
espaciales horarias del líquido del 0,2 a 10 y unas relacio-
25 nes molares de hidrógeno a hidrocarburo de 1:1 a 20:1. El
catalizador empleado en el reactor 20 es el mismo descrito
al tratar del reactor de desproporción 4.

30 El efluente líquido del reactor de desproporción 20
es introducido en el fraccionador 26 por el conducto 28, de
donde se saca una corriente C₆ a C₈ como cabezas y se rein-

408068

- 12 -



1 introduce en el fraccionador 8 por el conducto 30. Del fraccio-
nador 26 se saca a través del conducto 32 una fracción de
colas C_{10} y más pesada y se recupera por el conducto 34 pa-
ra dirigirla a una mezcla de nafta para motores. La fracción
5 aromática C_9 procedente del fraccionador 26 es introducida
en el fraccionador 36 por el conducto 38, de donde se saca
como cabezas una fracción ligera que contiene cantidades
residuales de xileno, m-etiltolueno y p-etiltolueno y se re-
cupera por el conducto 40 y como colas se recupera por el
10 conducto 42 una fracción de punto de ebullición más alto que
contiene fundamentalmente pseudocumeno y hemimeliteno. El
mesitileno es recuperado del fraccionador 36 por el conduc-
to 44 y, si se desea, el pseudocumeno puede ser recuperado
del fraccionador 36 por el conducto 46. El pseudocumeno no
15 recuperado y el hemimeliteno del conducto 42 son reciclados
alternativamente al reactor de desproporción 20 por los con-
ductos 42, 48, 74 y 18.

En otra realización de este invento, la fracción C_{10}
y más pesada del conducto 32 es dirigida a una unidad de re-
20 cuperación de dureno por el conducto 50 e introducida en el
fraccionador 52 donde se recupera por el conducto 54 una
fracción de cabezas que comprende cantidades residuales de
pseudocumeno, hemimeliteno y etilxilenos y por el conducto
56 se saca una fracción de colas que comprende pentametil-
25 benceno, etiltrimetilbenceno e hidrocarburos más pesados.
Del fraccionador 52 se saca por el conducto 58 una fracción
que hierve entre 188 y 195°C y se introduce en el separador
60. En el separador 60, la alimentación $188-195^{\circ}\text{C}$ se mezcla
con hidrocarburos ligeros, como n-hexano y después se en-
fría hasta -30°F (-34°C) en un cambiador de superficie ras-
30

408068

- 13 -



27 OCT

1 cada. La papilla puede ser calentada ligeramente a -5°F
($-20,5^{\circ}\text{C}$) para volver a fundir los cristales pequeños. La
papilla se separa en un filtrado y una torta que contiene
alrededor del 75 % de sólidos. La torta se suspende de nue-
5 vo con hexano y se recristaliza. Después de la deshexaniza-
ción, la torta contiene más del 95 % de aureno. Este último
se separa del separador 60 por el conducto 62 y el residuo
de la fracción $188-195^{\circ}\text{C}$ es reciclado al reactor de despro-
porción 20 a través de los conductos 64, 74 y 18.

10 Si se desea, la fracción de colas C_9 y más del con-
ducto 14 puede ser introducida por los conductos 66 y 68
en el desetilador 70. Además, la fracción de colas del con-
ducto 56 también puede ser introducida en el desetilador 70
por los conductos 72 y 68. La corriente que entra en el de-
15 setilador 70 contiene una alta proporción de derivados etil-
aromáticos que experimentan craqueo térmico en el desetila-
dor 70, donde los grupos etilo funcionales son separados ba-
jo unas condiciones de conversión de 1000 a 1300°F (538 a
 704°C), unas presiones de 100 a 1000 psig (7 a 70 kg/cm^2
20 manométricos) y unas relaciones molares de hidrógeno a hidro-
carburo de $3:1$ a $15:1$. El tiempo de permanencia puede osci-
lar entre $0,5$ y 60 segundos. También se separarán algunos
grupos metilo y el producto desetilado está constituido por
benceno, tolueno y polimetilbencenos. El benceno y el to-
25 lueno, junto con metano y etano, pueden ser separados del
producto y eliminados por el conducto 76 y el material C_8 y
más pesado residual puede ser reciclado al reactor de des-
proporción 20 por los conductos 74 y 18. Siempre que la can-
tidad total de material desetilado sea pequeña, todo el pro-
30 ducto líquido, es decir benceno, tolueno y polimetilbence-

408068



1 nos, puede ser cargado en el reactor de desproporción 20
sin afectar significativamente a la distribución de produc-
tos.

5 Con objeto de ilustrar con más detalle la naturaleza
de esta invención, incluimos el siguiente ejemplo.

EJEMPLO

10 Una alimentación limpia que comprende tolueno es in-
troducida a un caudal de 10.000 libras/hora (4536 kg/h) jun-
to con 9850 libras/hora (4468 kg/h) de tolueno de recicl-
o procedente del fraccionador 8 a través del conducto 12 en
el reactor de desproporción 4 a través del conducto 2, con
hidrógeno y 0,2 % en peso de sulfuro de hidrógeno, calcula-
do sobre la alimentación de tolueno. La temperatura de con-
15 versión en el reactor 4 se mantiene a 550°F (288°C) bajo
una presión de hidrógeno de 800 psig (56 kg/cm²), donde la
carga pasa por el reactor 4 a 2,0 LHSV y el hidrógeno se in-
troduce a un caudal de 6000 SCF por barril (169 m³/barril)
de alimentación sobre un catalizador combinado constituido
20 por 7,5 % en peso de sulfuro de cobalto, 15 % en peso de
alúmina y el resto de mordenita hidrógeno con una relación
molar SiO₂/Al₂O₃ de 40:1. El hidrógeno y el sulfuro de hi-
drógeno pueden ser separados del efluente del reactor en
el conducto 6 como corriente gaseosa y reciclados al reac-
tor 4. El efluente líquido del conducto 6, analizado y
25 compendiado en la Tabla I, es introducido en el fracciona-
dor 8, donde se saca el benceno como cabezas a través del
conducto 10 y por el conducto 14 se sacan unas colas C₉ y
más pesadas.

408068



TABLA I

	<u>Producto</u>	<u>Análisis, % en peso</u>
1	Naftenos	0,18
	Benceno	22,89
5	Tolueno	49,07
	Etilbenceno	0,09
	Paraxileno	5,84
	Metaxileno	12,89
	Ortoxileno	4,85
10	m-Etiltolueno	0,08
	p-Etiltolueno	0,16
	o-Etiltolueno	0,03
	Mesitileno	1,10
	Pseudocumeno	2,34
15	Hemimeliteno	0,30
	Etilxilenos	0,05
	Tetrametilbencenos	0,13

Las fracciones C₈, C₉ y C₁₀ se obtienen de los productos líquidos del conducto 6. El contenido en porcentaje en peso de derivados etilaromáticos en cada una de las fracciones obtenidas es el siguiente: fracción C₈, 0,36; fracción C₉, 6,3 y fracción C₁₀, 28,0 % en peso. Como puede observarse, las fracciones más pesadas contienen mayor cantidad de derivados etilaromáticos que la fracción un carbono más ligera. En la práctica de esta invención, se evita el reciclo directo de la fracción de colas al reactor de desproporción ya que esta práctica aumentaría las concentraciones de impurezas etilaromáticas en la fracción de la cual se recuperan los xilenos y los tri- y tetra-metilbencenos.

El líquido del conducto 6 se combina con la fracción

408068



1 C₆-C₈ procedente del fraccionador 26 por el conducto 30 y
se introduce en el fraccionador 8. A través del conducto 12
se sacan 9850 libras/hora (4672 kg/h) de tolueno y se reci-
5 clan al reactor 4 por el conducto 2. Una fracción de colas
C₉ y más pesada procedente del fraccionador 8 se saca por
el conducto 14 y, si se desea, se dirige a una mezcla de
nafta para motores por el conducto 16 o a la unidad de dese-
tilación 70 por los conductos 66 y 68.

10 La fracción C₈ es recuperada por el conducto 18 a un
caudal de 5175 libras/hora (2347 kg/h) y comprende 24,6 %
en peso de paraxileno, 54,6 % en peso de metaxileno, 20,5 %
en peso de ortoxileno y 0,35 % en peso de etilbenceno. Se
recuperan 1060 libras/hora (481 kg/h) de ortoxileno de los
15 aromáticos C₈ del conducto 18 mediante un equipo de destila-
ción no mostrado que lleva los otros tres componentes a la
cabeza. La corriente de cabezas constituida por paraxileno,
metaxileno y etilbenceno es introducida en un separador, no
mostrado, donde al enfriar la corriente a aproximadamente
-108°F (-78°C) se forman unos cristales de paraxileno que
20 son separados por centrifugación. El paraxileno se recupera
a razón de 780 libras/hora (354 kg/h) y las aguas madres se
envían a la mezcla de nafta para motores. En el reactor de
desproporción 20 se introducen 1060 libras/hora (481 kg/h)
de ortoxileno conteniendo menos del 0,3 % en peso de etil-
25 benceno en el conducto 18, junto con hidrógeno y sulfuro de
hidrógeno a razón del 0,2 % en peso de sulfuro calculado so-
bre la alimentación líquida. La temperatura en el reactor
20 se mantiene en 550°F (287°C), el hidrógeno se introduce
a un caudal de 6000 SCF por barril (169 m³/barril) de ali-
30 mentación líquida y la conversión se realiza a una LHSV de

408068



1 2 a 1000, sobre un catalizador combinado constituido por
 7,7 % en peso de sulfuro de níquel, 15 % en peso de alúmi-
 na y el resto de mordenita hidrógeno con una relación molar
 5 SiO_2/Al_2O_3 de 60:1. El hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno
 pueden ser separados del efluente del reactor en el con-
 ducto 28, en forma de corriente gaseosa y reciclados al
 reactor 20. La siguiente Tabla II compendia los productos
 líquidos obtenidos en el conducto 28 procedentes del reac-
 tor de desproporción 20.

TABLA II

	<u>Productos</u>	<u>Análisis, % en peso</u>
	Naftenos	0,15
	Benceno	2,03
	Tolueno	19,69
15	Etilbenceno	< 0,004
	Paraxileno	12,04
	Metaxileno	27,64
	Ortoxileno	10,40
	p-Etiltolueno	0,02
20	m-Etiltolueno	0,06
	o-Etiltolueno	0,01
	Mesitileno	7,18
	Pseudocumeno	15,82
	Hemimeliteno	1,93
25	Etilxilenos	0,13
	Dureno	1,19
	Isodureno	1,43
	Preniteno	0,28

30 Los productos líquidos del conducto 28 se separan en
 una fracción C_3 y más ligera, una fracción C_9 y una frac-

408068

- 18 -



1 ción C₁₀ y más pesada en el fraccionador 26. En la fracción
C₈, el porcentaje en peso de etilbenceno es menor de 0,008;
el contenido en etiltolueno de la fracción C₉ es del 0,35 %
5 en peso y el contenido en etilxileno en la fracción C₁₀ es
del 4,3 % en peso. Como puede observarse, cuando los xilenos
recuperados del reactor de desproporción 4 a través del
fraccionador 8 y desde aquí a través del conducto 18, son
utilizados como alimentación del reactor de desproporción
20, las fracciones C₈ y C₉ del producto en el conducto 28
están relativamente exentas de derivados etilados, es decir,
10 de etilbenceno y etiltoluenos. La mayoría de los grupos
etilo se concentran en las fracciones pesadas, es decir,
en las fracciones C₁₀ y más pesadas.

15 Los productos C₈ y más ligeros son devueltos al frac-
cionador 8 por el conducto 30 para su nueva separación. La
fracción C₁₀ y más pesada es extraída por el conducto 32.
La fracción C₉ es llevada a través de 38, a un caudal de
265 libras/hora (120 kg/h) y está formada por alrededor de
0,3 % en peso de meta- y para-etiltoluenos, 0,05 % de orto-
20 etiltolueno, 28,7 % de mesitileno, 63,3 % de pseudocumeno y
7,7 % de hemimeliteno.

25 La fracción C₉ en el conducto 38 es introducida en el
fraccionador 36, donde las cantidades residuales de xilenos
y los meta- y para-etiltoluenos son separados como cabezas
por el conducto 40. Estas cabezas pueden ser dirigidas a una
mezcla de nafta para motores o enviadas a la unidad de dese-
tilación 70. El mesitileno es recuperado por el conducto 44 a
una velocidad de aproximadamente 75 libras/hora (34 kg/h).
El pseudocumeno es recuperado por el conducto 46 a un cau-
30 dal de aproximadamente 169 libras/hora (77 kg/h) y el hemi-

408068

- 19 -



1 meliteno a través del conducto 42 a un caudal de unas 21 li-
bras/hora (9,5 kg/h).

5 Cuando la alimentación a la unidad de desproporción
20 es xileno, las colas del fraccionador 26 pueden ser di-
rigidas a la mezcla de nafta para motores por los conductos
32 y 34.

10 Cuando el reactor de desproporción 20 funciona con
reciclo de pseudocumeno y hemimeliteno procedente de los
conductos 42, 48, 74 y 18 como primera alimentación u opcio-
nalmente con tetrametilbencenos por los conductos 64, 74 y
18 como segunda alimentación, la composición del producto
es la indicada en la Tabla III. Aquí el reactor 20 opera
con un catalizador constituido por 7 % de sulfuro de cobalto,
15 15 % en peso de alúmina y el resto de mordenita hidró-
geno con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40:1. El número
medio de grupos metilo por anillo bencénico en cada alimen-
tación es de 2,5 y 3 respectivamente. Las alimentaciones
presentan una relación molar de 1:1 de ortoxileno a trime-
tilbenceno (2,5 grupos metilo por anillo bencénico) y una
20 relación molar de 1:3:1 de ortoxileno a trimetilbenceno a
tetrametilbenceno (tres grupos metilo por anillo bencénico).
Las condiciones de operación son 2 LHSV de alimentación
aromática más 0,2 % de sulfuro, calculado sobre la alimen-
tación aromática, 800 psig (56 kg/cm²), 5700 SCF (161 m³) de
25 hidrógeno por barril de alimentación y las temperaturas in-
dicadas en la Tabla III.

30

408068

- 20 -



TABLA III

	<u>Alimentación</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
1	Número medio de grupos me tilo por benceno	2,5	3
	Temperatura, °F (°C)	530 (277)	550 (288)
5	<u>Productos</u>		
	Más ligeros que C ₆	0,05	0,13
	Naftenos	0,22	0,49
	Benceno	0,60	0,08
	Tolueno	8,15	2,43
10	Paraxileno	8,62	4,48
	Metaxileno	21,55	10,12
	Ortoxileno	7,09	4,11
	p-Etiltolueno	0,03	0,04
	m-Etiltolueno	0,10	0,13
15	o-Etiltolueno	0,01	0,02
	Mesitileno	11,95	14,88
	Pseudocumeno	28,15	33,22
	Hemimeliteno	3,28	3,99
	Etilxilenos	0,26	0,59
20	Dureno	3,68	9,13
	Isodureno	5,35	13,17
	Preniteno	0,93	2,24
	C ₁₁ y más pesados	-	0,77

25 Del examen de la Tabla III resulta evidente que, cuando el reactor de desproporción 20 es operado con trimetilbenceno o reciclo de trimetilbenceno y tetrametilbenceno los rendimientos de mesitileno y dureno aumentan sustancialmente. Además, la cantidad de ortoetiltolueno es muy baja, haciendo posible recuperar mesitileno mediante destilación

30 con un buen rendimiento, a través del conducto 44.



27

1 La fracción C₁₀ y más pesada tomada como colas del
 fraccionador 26 a través del conducto 32 puede ser dirigida
 a una unidad de recuperación de dureno por el conducto 50.
 Típicamente, esta fracción C₁₀ y más pesada, cuando la segun-
 5 da unidad de desproporción opera con una alimentación que
 contiene por término medio entre 2,5 y 3 grupos metilo por
 anillo bencénico, da por análisis los materiales indicados
 en la Tabla IV.

TABLA IV

	<u>Componente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
10	Pseudocumeno	0,04
	Hemimeliteno	0,62
	1,3-dimetil-5-etilbenceno	0,13
	1,3-dimetil-4-etilbenceno	0,12
18	1,4-dimetil-2-etilbenceno	0,16
	1,2-dimetil-4-etilbenceno	0,37
	1,2-dimetil-3-etilbenceno	0,04
	Dureno	32,55
	Isodureno	49,15
20	Preniteno	10,88
	Etilaromáticos C ₁₁	1,01
	Pentametilbenceno	3,78
	Más pesados	1,15

25 A partir de este material C₁₀ y más pesado se forman
 cristales por enfriamiento a la temperatura ambiente, que
 pueden ser separados por filtración sin dilución. El análisis
 indica que contienen 80 % de dureno. Pueden recuperarse
 cantidades adicionales de dureno sin dilución por filtra-
 ción de los cristales a medida que la corriente C₁₀ y más
 pesada es enfriada gradualmente hasta 0°F (-17,8°C). Las
 30

408068

- 22 -



1 aguas madres empobrecidas en dureno pueden ser después diri-
gidas a la unidad de desetilación 70 antes de reciclarlas
al reactor de desproporción 20.

5 Preferiblemente, la fracción que contiene dureno se
concentra dirigiendo la fracción C₁₀ y más pesada proceden-
te del fraccionador 26 a través de los conductos 32 y 50
hasta el fraccionador 52, donde las cantidades residuales
de trimetilbencenos y etilxilenos son sacadas como cabezas
por el conducto 54. Las colas, constituidas por preniteno y
10 el material C₁₁ y más pesado, se sacan por el conducto 56.
Tanto las cabezas del conducto 54 como las colas del conduc-
to 56 pueden ser dirigidas a una unidad de desetilación 70,
donde los grupos etilo funcionales son separados de los ani-
llos bencénicos por hidrocraqueo antes de que el material
desetilado sea devuelto al reactor de desproporción 20 por
15 los conductos 74 y 18.

Los tetrametilbencenos sacados del fraccionador 52
por el conducto 58 y conteniendo aproximadamente 38 % de du-
reno, 57,4 % de isodureno y 4,6 % de preniteno, son intro-
ducidos en la unidad de recuperación de dureno 60. Para mejo-
20 rar la filtración, se agrega hexano y la mezcla se enfría
a -20°F (-29°C). Los cristales ricos en dureno se separan
por centrifugación por el conducto 62 y, después de recrís-
talización, dan un dureno con una pureza superior al 95 %.
25 Las aguas madres empobrecidas en dureno, procedentes de la
unidad de recuperación de dureno 60, contienen después de
separar el disolvente alrededor de 11 % de dureno, 82,4 %
de isodureno y 6,6 % de preniteno y pueden ser recicladas
al reactor de desproporción 20 por los conductos 64, 74 y
30 18.

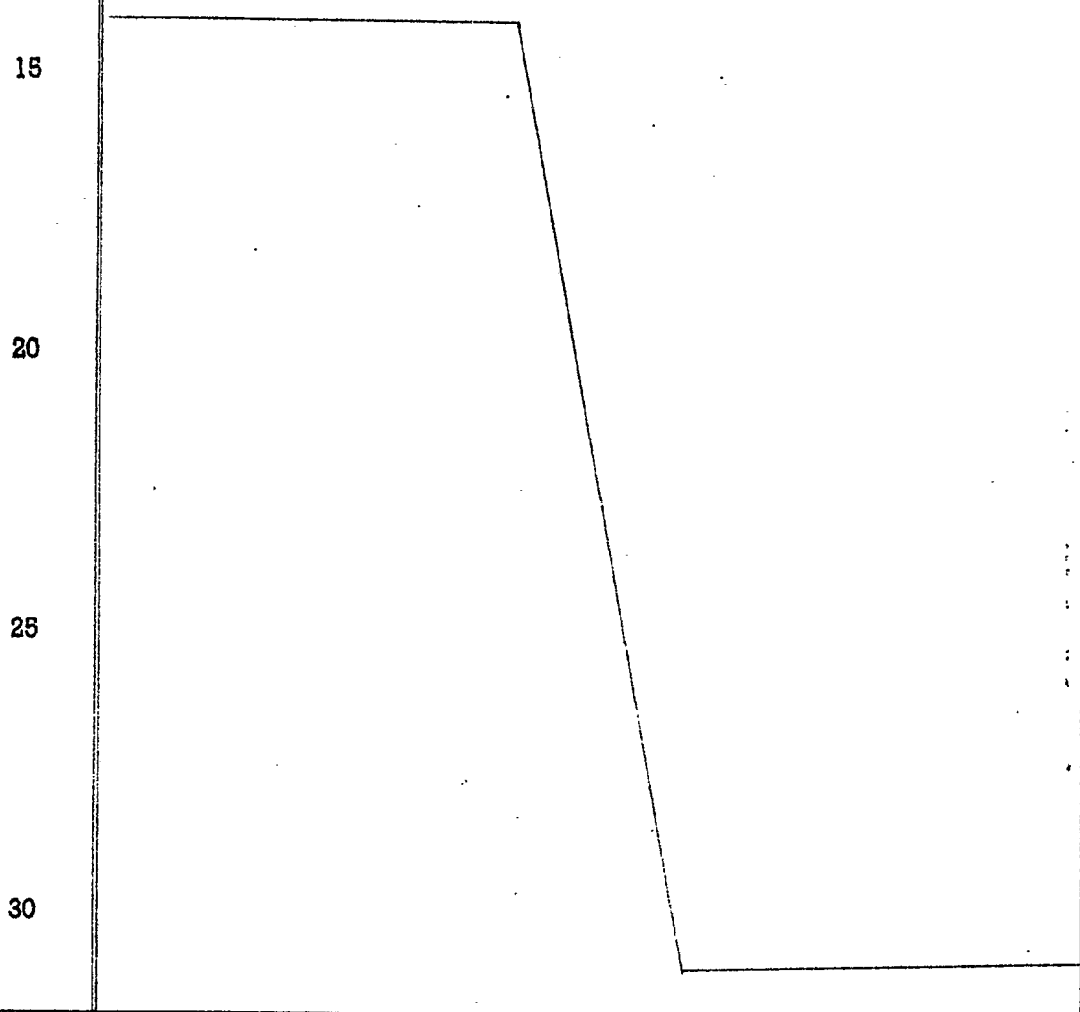
408068

-23 -

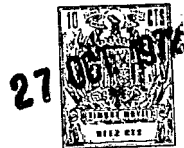


1 Las corrientes que contienen predominantemente etil-
aromáticos, como etiltoluenos, etilxileno y etiltrimetil-
bencenos, en los conductos 14, 40, 54 y 56, pueden ser re-
cogidas y enviadas a la mezcla de nafta para motores o a la
5 unidad de desetilación 70, donde los grupos etilo son sepa-
rados de los anillos bencénicos por hidrocraqueo. El produc-
to líquido, que comprende principalmente benceno, tolueno,
xilenos, trimetilbencenos y tetrametilbencenos, es recicla-
do por los conductos 74 y 18 al reactor 20. La corriente de
10 cabezas, constituida por metano y etano junto con hidrógeno,
es separada por el conducto 76.

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



408068



1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de hidrocarburos aromáticos metilados, que comprende las etapas de:

5

(a) desproporcionar catalíticamente tolueno en presencia de hidrógeno;

(b) separar el producto de (a) en una fracción bencénica, una fracción toluénica, una fracción C₈ y una fracción C₉ y más pesada y reciclar dicha fracción toluénica a (a);

10

(c) desproporcionar catalíticamente dicha fracción C₈ de (b) en presencia de hidrógeno;

(d) separar el producto de (c) en una fracción C₆ a C₈, una fracción C₉ y una fracción C₁₀ y más pesada y reciclar dicha fracción C₆ a C₈ a la etapa (b) y

15

(e) recuperar dicha fracción C₉ de (d).

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el paraxileno y/o el ortoxileno y/o el metaxileno es separado y recuperado de dicha fracción C₈ de (b).

20

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, donde el mesitileno y/o el pseudocumeno es separado y recuperado de dicha fracción C₉ en (e).

25

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, donde el mesitileno es separado y recuperado de dicha fracción C₉ en (e) y donde el pseudocumeno y el hemimeliteno son reciclados a la etapa (c).

5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde dicha fracción C₁₀ y más pesada en (d) es recuperada.

30

6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, donde dicha fracción C₉ y más pesada de la etapa (b) y



408068



1 la fracción C₁₀ y más pesada de la etapa (d) son combinadas
y desetiladas a benceno y metilbencenos y dicho producto
desetilado es reciclado a la etapa (c).

5 7. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde dicha fracción toluénica de
(b) es reciclada a la etapa (a).

8. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde son recuperadas las fraccio-
nes bencénica y C₉ y más pesada de (b).

10 9. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde dicha fracción C₈ de (c) con-
tiene menos del 0,3 % en peso de etilbenceno.

15 10. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde dicha fracción C₈ de (b) es
destilada y de la misma se separa una corriente rica en etil-
benceno.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 2,
donde dicha fracción C₈ empobrecida en xileno es destilada
y de la misma se separa una corriente rica en etilbenceno.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde dicha fracción C₈ en (c) es
ortoxileno y/o metaxileno y/o paraxileno.

25 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde dicha fracción C₆ a C₈ en (d) es reciclada a la eta-
pa (b).

30 14. Un procedimiento según la Reivindicación 5,
donde se separa una fracción concentrada, que hierve en el
intervalo de 188 a 195°C aproximadamente, de dicha fracción
C₁₀ y más pesada de la etapa (d), enfriando dicha fracción
concentrada a continuación a una temperatura comprendida

30

408068

- 26 -



1 entre -30 y 100°F (-34 y +38°C) y recuperando los cristales de aurenó de dicha fracción concentrada.

5 15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, donde dicha fracción C₁₀ empobrecida en aurenó es reciclada a la etapa (c).

16. Un procedimiento según la Reivindicación 14, donde dicha fracción C₁₀ y más pesada empobrecida en fracción 188 a 195°C es desstilada a benceno y metilbencenos y donde dichos metilbencenos son reciclados a la etapa (c).

10 17. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde dicha fracción C₉ de (d) es destilada y de la misma se separa una corriente rica en xileno y etiltolueno.

15 18. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS.

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

20

Madrid, 27 de octubre 1.972

BERNARDO UNGRIA

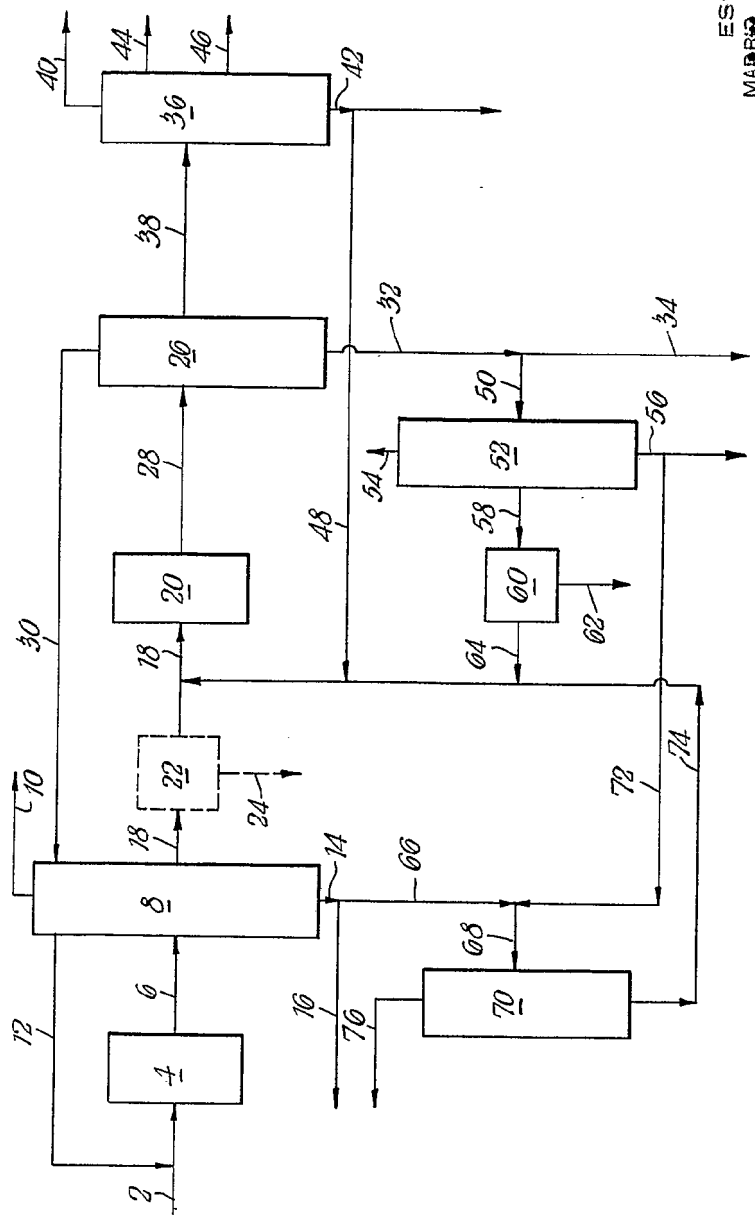
P.R.

25

30

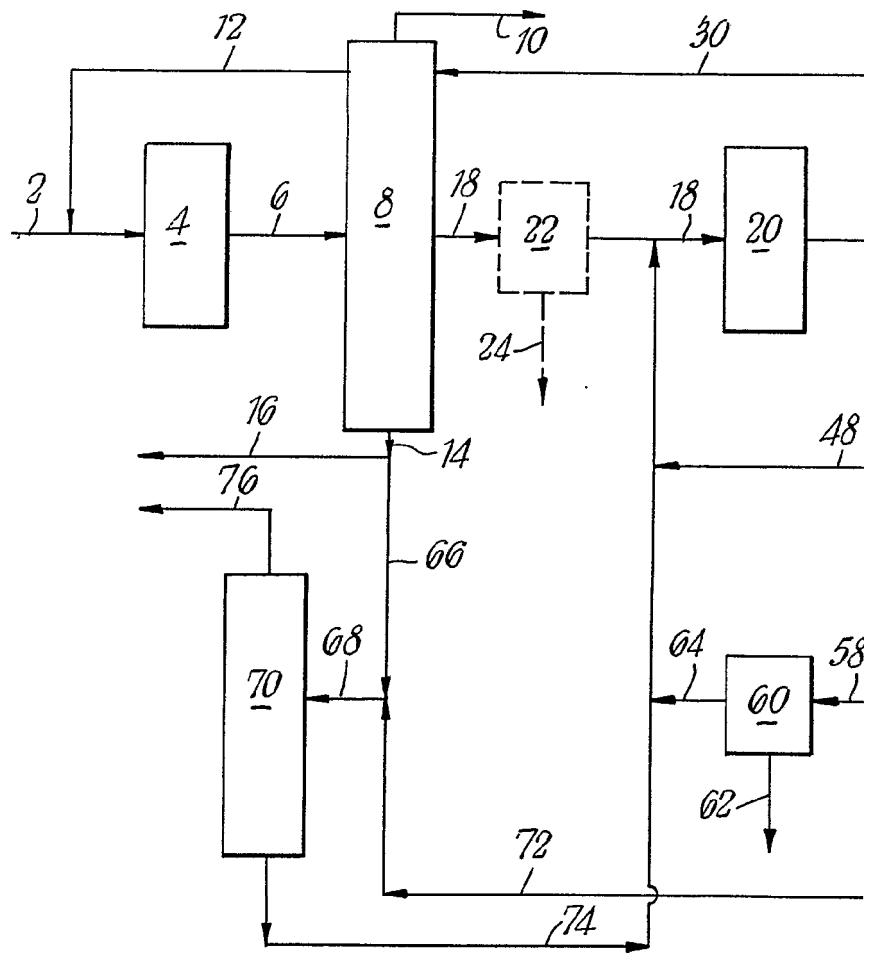


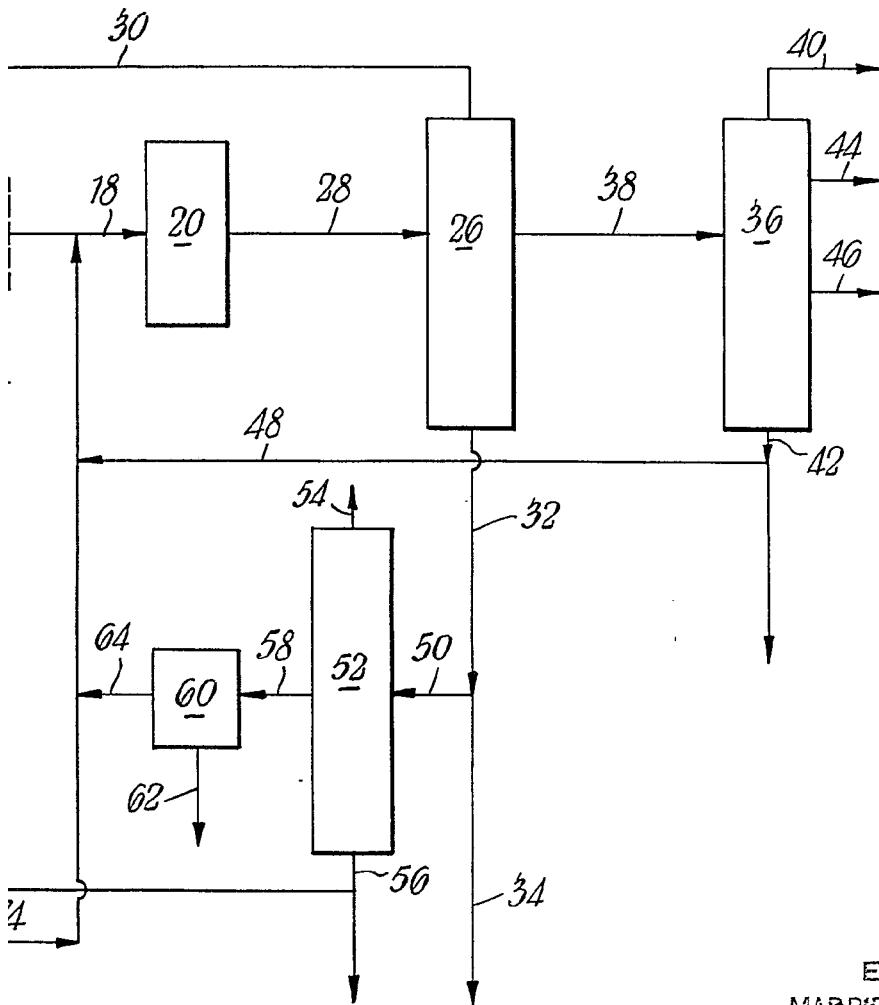
400008



ESCALA VARIABLE
 MAPRO, 27 DE OCTUBRE DE 1972
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

408068





ESCALA VARIABLE
MADRID, 27 DE octubre DE 19 72
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'B. UNGRÍA', is written below the typed name.