

419410



P.- 55.586

419410

MIT 45-3

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: *C07c*

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ años

A nombre de MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED

entidad japonesa

establecida en 4, 2-chome Marunouchi, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japón

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS
AROMATICOS DE ALTA PUREZA"

(Clase Internacional *C07c*)

12-11-73

- 1 -



419410

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos aromáticos, particularmente benceno, con alto rendimiento a partir de un residuo de craqueo térmico que es un subproducto en la producción de olefinas gaseosas de petróleo por craqueo con vapor de agua del mismo.

El residuo de craqueo térmico formado como subproducto en la producción de olefinas gaseosas tales como etileno o propileno por craqueo con vapor de agua de petróleo contiene usualmente, aunque el contenido puede variar dependiendo de la clase de petróleo de partida empleado y las condiciones de craqueo utilizadas, más del 30% y a veces más del 70% en peso, referido al peso del residuo de craqueo térmico, de hidrocarburos aromáticos y, por lo tanto, es un material de partida potencialmente bueno para la producción de hidrocarburos aromáticos.

Sin embargo, el residuo de craqueo térmico contiene una gran cantidad de hidrocarburos insaturados reactivos, particularmente diolefinas, y ello puede provocar la formación de polímeros resinosos o similares al coque por calentamiento en un intercambiador de calor o precalentador tubular. La deposición de estos polímeros sobre las superficies interiores del intercambiador de calor o los conductos no solamente disminuye la conductividad térmica

419410



del equipo sino que también obtura los conductos en un período de tiempo corto. Por lo tanto, el residuo de craqueo térmico puede no ser calentado directamente a temperaturas elevadas en tales intercambiadores de calor o precalentadores tubulares. Además, el residuo de craqueo térmico que contiene aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1% en peso de compuestos de azufre que consisten principalmente en tiofenos, que son tan térmicamente estables que es imposible para ellos que sean convertidos térmicamente en compuestos capaces de ser fácilmente separados del benceno.

Por consiguiente, la eliminación de las diolefinas y los tiofenos del residuo de craqueo térmico de un modo económico ha sido un problema muy importante a resolver con el fin de obtener hidrocarburos aromáticos de elevada pureza a partir de dicho residuo con elevado rendimiento.

En el pasado ha sido adoptado un procedimiento complicado de etapas múltiples para recuperar hidrocarburos aromáticos de elevada pureza a partir de residuo de craqueo térmico que implica una primera etapa de hidrogenación, una segunda etapa de otra hidrogenación, una tercera etapa de extracción con disolvente y una cuarta etapa de destilación.

Más particularmente, en los procedimientos de la técnica

193



419410

5 nica anterior el procedimiento de hidrogenación de la
primera etapa anteriormente mencionada es una conversión
de las diolefinas contenidas en el residuo de craqueo
término por hidrogenación de las mismas en hidrocarburos
olefínicos y/o parafínicos. La segunda etapa de hi
drogenación es un procedimiento en donde las mono-olefi
nas se convierten en hidrocarburos parafínicos y, simul
táneamente, los compuestos de azufre contenidos en el re
siduo de craqueo término son sometidos a una reacción de
10 craqueo con hidrógeno para ser convertidos en sulfuro de
hidrógeno que subsiguientemente se separa y elimina. Los
procedimientos de la técnica anterior, como se ha descri
to anteriormente, comprenden hidrogenar el residuo de cra
queo término en dos etapas, extraer con disolvente los
15 componentes aromáticos de los productos hidrogenados re
sultantes, separar los hidrocarburos aromáticos de los
hidrocarburos alifáticos, y destilar el extracto que con
tiene los componentes aromáticos con lo cual se obtienen
hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xi
20 leno y similares. Puesto que el benceno tiene una deman
da particularmente creciente entre estos hidrocarburos
aromáticos, ha sido un método convencional en la técnica
anterior para la producción de gran cantidad de benceno,
que los hidrocarburos alcohilaromáticos tales como el to
25 lueno y el xileno obtenidos en el procedimiento anterior



19

1973

419410

mente mencionado sean sometidos adicionalmente a un procedimiento de hidroalcoholación para convertirlos en el benceno deseado.

5 Sin embargo, tales procedimientos de la técnica anterior son tan complicados que no pueden ser considerados como satisfactorios desde el punto de vista económico.

10 La razón para la necesidad de extracción con disolvente en los procedimientos de la técnica anterior descrita anteriormente es que una parte de los hidrocarburos alifáticos contenidos inicialmente en el residuo de craqueo térmico y producidos por el procedimiento de hidrogenación forma mezclas azeotrópicas con el benceno o el tolueno que tienen puntos de ebullición muy próximos a los del benceno o tolueno. Por tanto, la separación de estos hidrocarburos no aromáticos por destilación da difícilmente resultados satisfactorios incluso si se emplea un destilador de columna que tenga muchos platos teóricos.

20 Por consiguiente, es un objeto de este invento proporcionar un procedimiento simplificado para la producción de benceno de alta pureza a partir del residuo de craqueo térmico que se forma como subproducto en la producción de olefinas gaseosas tales como etileno o propileno por craqueo con vapor de agua de hidrocarburos del petróleo,

25



419410

siendo efectuado el procedimiento sin necesidad de una operación de extracción con disolvente y siendo altamente económico.

5 El residuo de craqueo térmico empleado en el procedimiento de este invento es el residuo de craqueo térmico obtenido como subproducto en la producción de olefinas gaseosas por craqueo con vapor de agua del petróleo y para abreviar, se denomina en esta memoria descriptiva como "material de base R.C.T.". Normalmente consiste predominantemente en hidrocarburos que tienen 6 a 9 átomos de carbono y tienen un intervalo de punto de ebullición de 60 a 150°C, un índice de dieno de 10 a 25 y un contenido de 70 a 95% de aromáticos que consisten esencialmente en compuestos monocíclicos..

10
15 De acuerdo con este invento se proporciona un procedimiento para la producción de hidrocarburos aromáticos de elevada pureza, particularmente de benceno, que comprende (1) una primera etapa de poner un material de alimentación de R.C.T. en presencia de un catalizador de hidrogenación en una primera zona de reacción mantenida a una temperatura desde la temperatura ambiente a 250°C y a una presión de más de 10 Kg/cm² manométricos en contacto con 0,2 moles o más de hidrógeno por cada mol de dicho material de alimentación de R.T.C. para convertir las
20
25 diolefinas contenidas en dicho material de alimentación



419410

de R.C.T. en hidrocarburos mono-olefínicos y/o parafínicos; (2) una segunda etapa de poner adicionalmente el producto obtenido en la primera etapa precedente en presencia de un catalizador de hidrogenación en una segunda
5 zona de reacción mantenida a una temperatura comprendida entre 300 y 450°C en contacto con hidrógeno para convertir las olefinas contenidas en dicho producto en hidrocarburos parafínicos, y simultáneamente, convertir los compuestos de azufre contenidos en dicho material de ali-
10 mentación de R.C.T. que consisten principalmente en tiofenos en sulfuro de hidrógeno, separar y eliminar el mismo; (3) una tercera etapa de someter el producto obtenido en la segunda etapa en una tercera zona de reacción a un craqueo con hidrógeno de dichos hidrocarburos parafí-
15 nicos para convertirlos en hidrocarburos saturados inferiores tales como metano, etano y, simultáneamente a hidrodeshidratación de los hidrocarburos alcohilaromáticos contenidos en el material de base de R.C.T. para convertirlos en benceno bajo condiciones que incluyen una tem-
20 peratura de 500 a 850°C y una presión de más de 10 Kg/cm² manométricos y en contacto con hidrógeno de 2 a 10 moles por cada mol de material de alimentación de R.C.T.; y
(4) una cuarta etapa de recuperación de benceno del producto de la tercera etapa en un método usual tal como la
25 destilación.



419410

Brevemente definido, este invento proporciona un procedimiento para la producción de hidrocarburos aromáticos de elevada pureza, particularmente benceno, a partir de material de alimentación de R.C.T. que comprende poner dicho material de alimentación de R.C.T. en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 250°C, y una presión de 10 a 80 Kg/cm² manométricos en contacto con hidrógeno de 0,2 a 2,0 moles por cada mol de material de alimentación de R.C.T.; luego efectuar la reacción de hidrogenación del producto obtenido en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura elevada 300 a 450°C; y efectuar además reacciones de hidrodeshidratación por craqueo con hidrógeno simultáneamente con el empleo de hidrógeno en una proporción de 2 a 10 moles por cada mol de material de alimentación de R.C.T. bajo condiciones de reacción que incluyen una temperatura de 500 a 850°C, y una presión de 10 a 60 kg/cm² manométricos con lo cual se producen hidrocarburos aromáticos de alta pureza, particularmente benceno.

Cada etapa respectiva del procedimiento de este invento será explicada con más detalle en lo que sigue:

La primera etapa:

La reacción de hidrogenación en esta etapa puede efectuar



419410

tuarse ya sea en un lecho fijo empleando un catalizador granulado o en un lecho fluidizado empleando un catalizador en polvo fino.

5 Cualquier catalizador de hidrogenación usual o una mezcla de los mismos puede ser empleado convenientemente en el procedimiento de este invento. Por ejemplo, pueden emplearse óxidos o sulfuros de metales de los Grupos VI y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Estos catalizadores pueden estar convenientemente sopor
10 tados en un soporte adecuado, tal como alúmina activada, silicato u óxidos naturales o sintéticos de magnesio, zirconio o titanio.

Ejemplos típicos de estos catalizadores incluyen Ni, Pd, Pt, molibdato de cobalto, WS_2 , NiS, MoS_2 , $CoMoO_4-Al_2O_3$,
15 MoS_2 -carbón activo, Co-Fe-Ni, $WS_2-NiS-Al_2O_3$, sulfuros de Cr-Mo-W. Los catalizadores de paladio y cobalto-molibdeno son particularmente preferidos.

Las condiciones de reacción de esta etapa del presente procedimiento pueden variar dependiendo de la clase de
20 catalizador empleado, aunque, en general, los materiales de alimentación de R.C.T. se ponen en contacto con hidrógeno en presencia de un catalizador a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 250°C bajo una presión de más de 10 Kg/cm² manométricos. Al efectuar la
25 reacción, la temperatura de reacción no debe exceder en



419410

ninguna circunstancia de 250°C de modo que se inhiba por lo tanto la polimerización de las diolefinas.

En el caso de emplear catalizadores de cobalto-molibdeno, las condiciones de reacción que incluyen una temperatura de 150 a 230°C y una presión de 10 a 80 Kg/cm² manométricas son particularmente preferidas para hidrogenar diolefinas y solamente una porción de las mono-olefinas selectivamente mientras que se inhibe la polimerización de las diolefinas.

Si se emplea un catalizador de paladio, las condiciones de reacción preferidas incluyen una temperatura de 20 a 60°C y una presión de 10 a 80 Kg/cm² manométricos. Los venenos de catalizadores tales como el monóxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno contenidos en el hidrógeno y en el material de alimentación de R.C.T. son eliminados preferiblemente antes de la reacción puesto que de otro modo podrían desactivar el catalizador.

Puede emplearse en esta etapa hidrógeno en una proporción de 0,2 a 2,0 moles por cada mol de material de alimentación de R.C.T. Si la cantidad de hidrógeno sobrepasa de 2,0 moles, las diolefinas contenidas en el material de alimentación de R.C.T. tienden a evaporarse y polimerizar, y causan la obstrucción de los conductos. Por otra parte, el hidrógeno a menos de 0,2 moles no dará un efecto de hidrogenación suficiente.



419410

En esta primera etapa del procedimiento de este invento, la presión de reacción debe ser esencialmente al menos 10 Kg/cm² manométricos o más. La razón es que la actividad del catalizador puede disminuir bajo presión menor y la hidrogenación de las diolefinas puede conseguirse solo insuficientemente. Aunque no se impone ninguna restricción particular al límite superior de presión de reacción, el aumento en la presión por encima del nivel de 80 kg/cm² manométricos no proporciona ningún aumento particular en la actividad del catalizador. Por otra parte, en vista del hecho de que a medida que la presión aumenta, se presentan más problemas para el equipo y el funcionamiento, no es deseable un aumento en la presión que sobrepase los 80 kg/cm² manométricos.

15:

La segunda etapa:

En la reacción de hidrogenación de esta etapa, se puede emplearse convenientemente el mismo catalizador que el empleado en la primera etapa del procedimiento de este invento, y son particularmente preferidos los catalizadores de cobalto-molibdeno o de níquel-molibdeno. Es esencial en esta etapa efectuar la reacción de una temperatura comprendida entre 300° y 450°C bajo una presión de 10 a 80 kg/cm² manométricos. En la segunda etapa del procedimiento de este invento, la presión de reacción de

25



419410

be esencialmente ser al menos 10 kg/cm^2 manométricos o más. La razón es que la actividad del catalizador puede disminuir bajo presión menor, y la hidrogenación de olefinas y la hidrogenólisis de los compuestos de azufre puede ser conseguida solo de modo insuficiente. Aunque no se impone ninguna restricción particular al límite superior de la presión de reacción, en general un aumento de presión por encima del nivel de los 80 kg/cm^2 manométricos no proporciona ningún aumento particular de la actividad del catalizador. Por otra parte, en vista del hecho de que a medida que aumenta la presión, se presentan más problemas para el equipo y el funcionamiento, no es deseable un aumento de presión que sobrepase los 80 kg/cm^2 manométricos.

15. En cuanto a las condiciones de temperatura, la temperatura debe ser al menos 300°C , debido a que en el margen de temperatura inferior la actividad del catalizador está disminuida y la hidrogenólisis de los compuestos de azufre, particularmente del tiofeno, no se produce satisfactoriamente.

20 Además, también es esencial que la temperatura no deba sobrepasar 450°C porque el craqueo de los hidrocarburos alifáticos empieza a tener lugar a una temperatura de aproximadamente 400°C . A una temperatura superior a 25 450°C la formación de coque sobre el catalizador, debida



419410

al craqueo anteriormente mencionado, afecta de modo ad-
verso a la actividad del catalizador.

5 Por lo que se refiere al hidrógeno utilizado en es-
ta etapa, se puede emplear la misma relación molar que
la utilizada en la primera etapa o más, y el hidrógeno
sobrante de la primera etapa del procedimiento de este
invento puede ser suficiente y convenientemente emplea-
do.

10 Al llevar a la práctica la primera y segunda etapas
del procedimiento de este invento descritas anteriormen-
te, los ingredientes extremadamente reactivos del mate-
rial de alimentación de R.C.T., tal como las diolefinas,
se convierten en formas estabilizadas, y los compuestos
de azufre se descomponen completamente en sulfuro de hi-
15 drógeno. Por lo tanto el producto resultante puede ser
adecuadamente utilizado como material de partida para
los procedimientos de craqueo con hidrógeno e hidrodeseal-
cohilación de la tercera etapa del procedimiento del pre-
sente invento.

20 El material de alimentación de R.C.T. que ha sido
hidrogenado en las etapas anteriores se introduce en la
tercera etapa del procedimiento de este invento y el hi-
drógeno sobrante en el proceso de hidrogenación de la se-
gunda etapa puede alimentarse y emplearse en la tercera
25 etapa.



419410

La tercera etapa:

Un objeto de esta etapa de reacción reside en la hidrodeshidratación de los hidrocarburos alcohilaromáticos y también en el craqueo con hidrógeno completo de los hidrocarburos no aromáticos para convertirlos en hidrocarburos alifáticos saturados inferiores, tales como metano o etano para facilitar la separación de los mismos de los hidrocarburos aromáticos.

Las condiciones de reacción que consiguen el objeto de esta etapa de reacción incluyen una temperatura de 500° a 800°C, y preferiblemente de 650° a 730°C, una velocidad espacial horaria de líquido de 1 a 6, y preferiblemente de 2 a 4, y una relación molar preferida de hidrógeno a material de alimentación de R.C.T. de 2-10:1.

Si la presión de reacción se disminuye excesivamente, permanece inalterada una pequeña cantidad de hidrocarburos no aromáticos tales como las olefinas como impureza en los hidrocarburos aromáticos deseados; por consiguiente debe emplearse una presión de reacción de al menos 10 kg/cm² manométricos. A medida que aumenta la presión de reacción, también aumenta la velocidad de reacción hasta cierto valor; sin embargo, tal tendencia deja de existir por encima del nivel de 60 kg/cm² manométricos, de modo que más aumento en la presión es indeseable en vista de las complicaciones resultantes en el equipo y en el fun-



419410

cionamiento.

El empleo de un catalizador de desalcoholización sólido en esta etapa de reacción es innecesario, y es deseable efectuar la reacción en ausencia de catalizador debido a que la actividad de un catalizador frecuentemente puede ser afectada de modo adverso por una pequeña cantidad de compuestos de azufre u otras impurezas contenidas en el material de alimentación de R.C.T. Sin embargo, la tercera etapa del procedimiento de este invento puede ser llevada a cabo naturalmente per se en presencia o ausencia de catalizador según se desee.

La tercera etapa del procedimiento de este invento tiene gran ventaja en vista del material del cual se requiere que estén hechos los reactores, en comparación con los procedimientos de desalcoholización usuales que emplean un reactor de acero, y xileno o un reformado de catalítico en calidad de material de partida. Así, en el procedimiento de desalcoholización térmica convencional que emplea un reactor de acero, la escisión del núcleo de benceno ocurre debido al efecto catalizante de la superficie del acero, lo que da como resultado la formación de gran cantidad de material carbonoso. Por tanto el rendimiento en hidrocarburos aromáticos se afecta de modo adverso y la operación continua llega a ser difícil o imposible. Por otra parte, en el procedimiento de este in-



419410

5: v^{ento}, aún con el empleo de un reactor de acero convencional, la formación de materiales carbonosos está impedida por la presencia de una pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno formada en la reacción de hidrogenación en la segunda etapa precedente.

La cuarta etapa:

10 El producto líquido obtenido en la tercera etapa precedente del procedimiento de este invento, del cual han sido eliminados los productos gaseosos tales como metano y el hidrógeno, consiste esencialmente en benceno y una pequeña cantidad de tolueno y materia alquitranosa.

15 Por consiguiente, en esta etapa del procedimiento de este invento, el benceno se separa del producto líquido obtenido en la tercera etapa precedente por medios adecuados tales como destilación.

20 El benceno así obtenido puede ser fácilmente transformado en un producto que tiene una pureza extremadamente elevada, por ejemplo, mediante un tratamiento con arcilla activada.

25 Tal como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con el presente procedimiento de este invento, puede producirse benceno de pureza elevada con un rendimiento extremadamente alto y al mismo tiempo pueden obtenerse subproductos tales como tolueno en cantidades pequeñas. El



419410

tolueno: así obtenido puede, si se desea, ser convertido en benceno por recirculación del mismo a la tercera etapa junto con los materiales de alimentación.

5 En el procedimiento de este invento, como fuentes de suministro del nitrógeno utilizado en el procedimiento no solamente sirve el hidrógeno purificado sino también los gases que contienen hidrógeno tales como los gases desprendidos del reformador, los gases producidos como subproductos obtenidos en la deshidrogenación de etilben-
10 ceno, el gas de craqueo, el gas de reformación con vapor de agua, el gas de horno de coque y el gas de recirculación en el procedimiento de este invento.

El procedimiento del presente invento puede comprenderse más claramente con referencia al dibujo que se acompaña que muestra un diagrama de flujo esquemático que
15 ilustra el procedimiento para producir benceno a partir de materiales de alimentación de R.C.T. Por motivos de simplicidad, diversos aparatos anexos tales como bombas, intercambiadores de calor, condensadores, etc. han sido
20 omitidos del dibujo.

Con referencia al dibujo, el material de alimentación de R.C.T. entra en un fraccionador previo A a través de la tubería 1. Los aceites ligeros que tienen me-
25 nor de 5 átomos de carbono se separan desde la parte superior del fraccionador previo A a través de la tubería 2



419410

y el destilado desde el fondo del fraccionador previo A se alimenta a otro fraccionador previo B a través de la tubería 3. Los aceites pesados que tienen más de 9 átomos de carbono se separan desde el fondo del fraccionador previo B a través de la tubería 4 y el destilado que tiene de 6 a 8 átomos de carbono se separa como fracción de cabeza desde la parte superior del fraccionador previo B a través de la tubería 5. El destilado se conduce luego a través de la tubería 7 hasta un reactor C, mezclado con hidrógeno gaseoso suministrado desde la tubería 6, en donde se efectúa la reacción de hidrogenación. La cantidad de hidrógeno suministrado a través de dicha tubería 6 depende de la clase de catalizador. Si se emplea un catalizador de paladio es preferible la introducción de hidrógeno desde 0,2 a 0,5 moles por cada mol de material de alimentación de R.C.T. En este caso se evitaría el empleo de gas de recirculación de la tubería 14 que contiene sulfuro de hidrógeno. Cuando se emplea un catalizador de cobalto-molibdeno, se prefiere que la cantidad de hidrógeno sea de 0,5 a 2,0 moles por cada mol de material de alimentación de R.C.T. y la temperatura de reacción sea de 150° a 230°C. Debe advertirse en este caso que existe una elevación de temperatura de reacción debido a la reacción exotérmica y por consiguiente, la temperatura de entrada del reactor debe controlarse



419410

cuidadosamente de modo que la temperatura de salida del reactor no sobrepase los 250°C.

5 El efluente producido, es decir una mezcla de material de alimentación de R.C.T. e hidrógeno que dejan el reactor de hidrogenación C se conduce a un reactor D para la segunda etapa de hidrogenación a través de la tubería 8. Dicho reactor D se mantiene a una temperatura de 300° a 400°C y la fuente de calor para mantener dicha temperatura puede obtenerse del producto del reactor F de craqueo con hidrógeno subsiguiente.

10 El efluente producido que deja dicho reactor D de hidrogenación se lleva hasta un calentador previo D a través de las tuberías 9 y 11 mezclado con hidrógeno suministrado por la tubería 10. En este punto, la introducción de hidrógeno a través de la tubería 10 debe controlarse de modo que se mantenga la relación molar de hidrógeno a material de alimentación de R.C.T. de 2-8:1, y el hidrógeno suministrado pueda tomarse desde la tubería 14. Dicho calentador previo E es usualmente de tipo de calentamiento externo tubular.

15 La mezcla de hidrógeno y material de alimentación de R.C.T. se calienta en dicho calentador previo E hasta 600°-700°C y la mezcla se conduce luego a un reactor F de craqueo con hidrógeno a través de la tubería 12.

25 La reacción en dicho reactor F debe generar un calor de



419410

reacción considerable, y excepcionalmente aumenta la tem
peratura de reacción, si se emplea un reactor aislado.
En algunos casos, el aceite hidrogenado, el aceite hidro
craqueado o el hidrógeno de enfriamiento se introduce pre
5 feriblemente en el reactor en una parte intermedia del
mismo para impedir una elevación extraordinaria de la tem
peratura en el reactor.

El producto resultante del reactor F se introduce
luego en un separador gas-líquido G a través de la tube
10 ría 13 mientras que se enfría hasta la temperatura am
biente durante la circulación a través del mismo. La
gran mayoría del calor descargado en esta etapa puede recu
perarse y utilizarse para la generación de vapor de agua
y el calentamiento previo de las tuberías 5 y 8.

15 En dicho separador G, los ingredientes gaseosos ta
les como el hidrógeno, el metano y el etano se descargan
del sistema a través de la tubería 14 y una porción de
los mismos se recircula a las tuberías 6 y 10. La por
ción restante del gas descargado de la tubería 14 puede
20 emplearse como combustible para calentar dicho calenta
dor previo E o, si es necesario, puede utilizarse como
fuente de hidrógeno empleado en el procedimiento de es
te invento, recuperando el hidrógeno del mismo de acuer
do con el método de absorción de aceite, o por el méto
do de reformación con vapor de agua y metano.
25



419410

El producto líquido del separador G, por otra parte se conduce a un destilador de columna H a través de la tubería 15. El destilado que tiene un punto de ebullición superior al del tolueno se descarga desde el fondo de dicha columna H a través de la tubería 16.

El benceno deseado se separa como fracción de cabeza desde la parte superior de dicha columna a través de la tubería 17 y se introduce en una torre de arcilla J en donde se separa cualquier traza de olefina y el benceno altamente purificado se descarga del sistema a través de la tubería 18.

Los Ejemplos siguientes servirán para ilustrar el invento:

15.

EJEMPLO I

El residuo de craqueo térmico obtenido como subproducto en la producción de olefinas gaseosas tal como etileno y propileno por craqueo con vapor de agua de gasolina de destilación directa que tiene un margen de ebullición de 40° a 160°C fue destilado para separar la fracción de aceite ligero que tenía menos de 5 átomos de carbono y la fracción de aceite pesado que tenía más de 9 átomos de carbono. La fracción restante que tenía un margen de ebullición de 67 a 144°C fué introducida en la primera etapa del procedimiento de este invento en calidad

18 NOV



419410

de material de partida. Las propiedades de dicho material de alimentación se dan en la tabla siguiente:

5

TABLA I

Destilación fraccionada:

	Punto de ebullición inicial	67,0°C
	5%	77,0
10	10%	81,5
	30%	89,2
	50%	98,0
	70%	108,0
	90%	130,5
15	90%	137,0
	punto seco	144,0

Contenido de impurezas:

	Indice de bromo	34.0
20	Valor de dieno	19,7
	Contenido de azufre	0,047 % en peso

Composición de aromáticos^{*}:

	Benceno	25,8 % en peso
25	Tolueno	23,0



419410

	Etilbenceno	...	7,1	
	m-, p-xileno	...	9,3	
	o-xileno	3,5	
	Aromáticos de C ₉	...	5,6	
5	Aromáticos totales .			74,3 % en peso

*) Medida por análisis de cromatografía de gases.

En la primera etapa del procedimiento de este invento se utilizó un catalizador comercial de cobalto-molibde
10 no que fue preparado depositando sales de cobalto y molibdato sobre un soporte de alúmina. Fueron empleadas las siguientes condiciones de reacción: velocidad espacial horaria de líquido: 2,8; relación molar de hidrógeno a material de alimentación: 1,0:1,0; presión de reacción:
15 55 kg/cm² manométricos y temperatura de reacción media: 205°C.

Como resultado se obtuvo un aceite que tenía un valor de dieno de 1,9, un índice de bromo de 17,4 y un contenido de azufre de 0,038% en peso.

20 El producto se introdujo en la segunda etapa del procedimiento de este invento, en donde se efectuó la reacción a una temperatura media de 372°C en presencia de la misma composición catalítica que en la primera etapa precedente, es decir el catalizador de cobalto-molibdeno.
25



19 NOV.

419410

Se obtuvo un producto de aceite que tenía un valor de dieno de 0, un índice de bromo de 0,75 y un contenido de azufre de 43 ppm.

5 Al producto de la segunda etapa se añadió hidrógeno gaseoso que contenía 9% en moles de metano de modo que la relación molar de hidrógeno puro a producto de aceite era de aproximadamente 5,2:1, y la mezcla fué conducida subsiguientemente a la tercera etapa.

10 Allí, se efectuó la reacción bajo las condiciones que incluyen una presión de reacción de 23 kg/cm² manométricos, una temperatura de entrada de 650°C y una temperatura de salida de 71°C. Como resultado, se obtuvieron los productos siguientes:

15

TABLA 2

Productos de reacción en la tercera etapa:

20	Metano	19,4	% en peso/material de alimentación
	Etano	16,3	"
	Propano	0,4	"
	Benceno	52,4	"
	Aromáticos de C ₉	0,8	"
25	Aceite pesado	3,3	"

19



419410

El producto de reacción de la tercera etapa fue sometido a una separación líquido-gas y el producto líquido fue introducido en la cuarta etapa, en donde el benceno fue separado como destilado en un alambique de columna que tenía 40 platos teóricos. El benceno así obtenido fue tratado subsiguientemente con arcilla activada dando 51% en peso de benceno referido al peso del material de alimentación.

Las propiedades del benceno de alta pureza resultante se dan en la Tabla siguiente:

TABLA 3

15	Densidad relativa (15/4°C)	0,8837
	Punto de solidificación (°C)	5,45
	Contenido de tiofeno (g/100 cc) inferior a	0,0001
	Disulfuro de carbono (g/100 cc) inferior a	0,0001
	Corrosión de cobre	Nula
20	Color de los lavados con ácido	Nulo
	Reacción	Neutra
	Color	Satisfactorio
	Ensayo de destilación	
	Punto de ebullición inicial	79,9°C
25	50%	80,1

19 NOV.



419410

Punto final	80,2
Destilado total (volumen %)	98,0

5

EJEMPLO 2

El mismo material de alimentación que el utilizado en el Ejemplo 1 fue tratado en la primera etapa en presencia de un catalizador de paladio bajo condiciones de reacción que incluyen una temperatura de reacción de 30 a 45°C, una presión de reacción de 45 kg/cm² manométricos, y una relación molar de hidrógeno a material de alimentación de 0,28:1. Como resultado se obtuvo un producto de aceite que tiene un valor de dieno de 1,2, un índice de bromo de 24,7 y un contenido de azufre de 0,047% en peso.

Al producto de aceite obtenido en la primera etapa se añadió hidrógeno para hacer una relación molar de hidrógeno a material de alimentación de 1,0:1,0 y la mezcla se introdujo en la segunda etapa y se puso en contacto con el mismo catalizador de cobalto-molibdeno que en el Ejemplo 1, a una temperatura media de 385°C para dar un producto de aceite que tenía un valor de dieno de 0, un índice de bromo de 0,48 y un contenido de azufre de 28 ppm.



419410

Al producto de la segunda etapa se añadió hidrógeno gaseoso que contenía 9% en moles de metano de modo que se hizo la relación molar de hidrógeno puro a material de a l i m e n t a c i o n a d e a p r o x i m a d a m e n t e 6,5:1 y la mezcla fue sub
5 siguientemente conducida a la tercera etapa.

Allí, se efectuó la reacción bajo las condiciones de, una presión de reacción de 45 kg/cm² manométricos y una temperatura de reacción media de 650°C, y el producto así obtenido se sometió a una separación líquido-gas y
10 el producto líquido fue luego introducido en la cuarta etapa en donde se separó benceno como destilado en una columna de destilación que tenía 40 platos teóricos. El benceno así obtenido se trató subsiguientemente con arcilla activada para dar aproximadamente 48% en peso de
15 benceno referido al peso del material de alimentación. Las propiedades del benceno eran sustancialmente las mismas que las del Ejemplo 1.

Se dan los siguientes Ejemplos comparativos para mostrar el efecto de omitir una o más de las etapas del
20 procedimiento del invento.

EJEMPLO 3 (Comparación)

25 Este Ejemplo ilustra el efecto de la omisión de la



419410

primera y segunda etapas de hidrogenación del presente
invento. El mismo material de alimentación que el del
Ejemplo 1 fue introducido directamente en la tercera
etapa del procedimiento. La reacción se efectuó bajo
5 condiciones de, una temperatura de reacción media de
680°C, una presión de reacción de 20 kg/cm² manométricos
y una relación molar de hidrógeno a aceite de
5,3:1.

Se formó un polímero carbonoso en las proporciones
10 calentadas del equipo dentro de pocas horas después de
empezar la operación y la continuación de la misma se
hizo imposible debido a la caída de presión.

15 EJEMPLO 4 (Comparación)

Este Ejemplo ilustra el efecto de la omisión de la
primera etapa de hidrogenación del presente invento. El
mismo material de alimentación que el del Ejemplo 1 se
20 introdujo directamente en la segunda etapa del procedi-
miento, omitiendo la primera etapa, en donde se efectuó
la reacción en presencia del mismo catalizador de cobalto-
molibdeno que en el Ejemplo 1, bajo las mismas condicio-
nes que se describen en la segunda etapa del procedimien-
25 to del Ejemplo 1.



419410

Como resultado, la caída de presión en las partes calentadas y las secciones de reacción tuvo lugar a las pocas horas después del comienzo de la operación, y después de 50 horas la continuación de la operación se hizo finalmente imposible.

EJEMPLO 5 (Comparación)

10 Este ejemplo ilustra el Ejemplo de la omisión de la segunda etapa del presente invento. El mismo material de alimentación que en el Ejemplo 1 fue introducido en la primera etapa del procedimiento y la reacción se efectuó en presencia de un catalizador de cobalto-
15 -molibdeno bajo condiciones de velocidad espacial horaria de líquido de 2,8, relación molar de hidrógeno a aceite de 1,0:1,0, una presión de reacción de 55 kg/cm² manométricos y una temperatura de reacción media de 205°C.

20 El producto así obtenido fue conducido a la tercera etapa del procedimiento, es decir omitiendo la segunda etapa, en donde se añadió a dicho producto hidrógeno gaseoso que contenía 9% en moles de metano de modo que se obtuvo una relación molar de hidrógeno a aceite de
25 5,3:1, y la reacción se efectuó bajo condiciones de una

19 NOV.



419410

presión de reacción de 23 kg/cm² manométricos, y una temperatura de reacción media de 695°C.

5 El producto así obtenido fue sometido a una separación líquido-gas y el producto líquido se introdujo en la cuarta etapa en donde se separó benceno en un destilador de columna que tenía 40 platos teóricos. El benceno obtenido en forma de destilado fue subsiguientemente tratado con arcilla activada para dar aproximadamente 51% en peso de benceno referido al peso de los materiales de la alimentación.

10 Las propiedades del producto se encuentran en la Tabla siguiente a partir de la cual se observa que no se obtiene en este Ejemplo benceno de elevada pureza como en el Ejemplo 1.

15

TABLA 4

	Densidad específica (15/4°C):	0,8840
20	Punto de solidificación (°C):	5,45
	Tiofeno (g/100 cc):	0,0098
	Disulfuro de carbono (g/100 cc):	0,0002
	Corrosión de cobre	Marrón
	Color de lavado ácido	Nada
25	Reacción	Neutra



419410

Color	Satisfactorio
Ensayo de destilación	
Punto de ebullición inicial	79,4°C
50%	80,0
5 Punto final	80,1
Destilado total (% en volumen)	98,0

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
20 tente de Introducción, por DIEZ años, son los que se re-
cogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la producción de hidrocar-
buros aromáticos de alta pureza a partir del residuo de
craqueo térmico obtenido como subproducto en la produc-
25 ción de olefinas gaseosas tales como el etileno por un

12-11-73

- 31 -

19 NOV.



419410

craqueo con vapor de agua de petróleo, que comprende las etapas de: (1) poner en contacto dicho residuo de craqueo térmico con 0,2 a 2,0 moles de hidrógeno por cada mol de dicho residuo de craqueo térmico en presencia de
5 un catalizador de hidrogenación a una temperatura comprendida entre la ambiente y 250°C, a una presión de 10 a 80 kg/cm² manométricos para convertir las diolefinas contenidas de dicho residuo de craqueo térmico en hidrocarburos parafínicos y mono-olefínicos; (2) poner además
10 el producto obtenido en la primera etapa precedente en contacto con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 300 a 450°C para convertir las olefinas contenidas en dicho producto en hidrocarburos parafínicos y, simultáneamente, convertir
15 los compuestos de azufre contenidos en dicho residuo de craqueo térmico que consisten principalmente en tiofenos en sulfuro de hidrógeno que luego se separa y elimina; (3) someter el producto obtenido en la segunda etapa a craqueo con hidrógeno de dichos hidrocarburos parafínicos,
20 para convertirlos en hidrocarburos saturados inferiores tales como metano y etano, y, simultáneamente, a hidrodeshidrogenación de los hidrocarburos alcohilaromáticos contenidos en el residuo de craqueo térmico para convertirlos en hidrocarburos totalmente aromáticos, bajo
25 condiciones que incluyen una temperatura de 500°C a

RM



19 NOV 1973

419410

850°C y una presión de 10 a 60 kg/cm² manométricos y en contacto con 2 a 10 moles de hidrógeno por cada mol de residuo de craqueo térmico; y (4) recuperar los hidrocarburos aromáticos del producto de la tercera etapa.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, dirigido a la producción de benceno de alta pureza en donde el benceno se recupera del producto de la tercera etapa por destilación fraccionada.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª en donde el residuo de craqueo térmico empleado consiste predominantemente en hidrocarburos que tienen 6 a 9 átomos de carbono y tiene un punto de ebullición de 60° a 150°C, un valor de dieno de 10 a 25 y un contenido de 70 a 95% de hidrocarburos aromáticos que
15 consisten esencialmente en compuestos monocíclicos.

 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la tercera etapa se realiza en ausencia de un catalizador de desalcoholación sólido.

20 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la tercera etapa se realiza a una temperatura de 650° a 730°C y una velocidad espacial horaria de líquido de 1 a 6.

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el cataliza-

MS

19 NOV.



419410

dor de hidrogenación empleado en la primera y/o segunda etapas del procedimiento es un catalizador de paladio o de cobalto-molibdeno.

5. 7ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS DE ALTA PUREZA".

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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

P.A.

19 NOV. 1973

Fernando de Elizaburu
Per Poder.

15

20

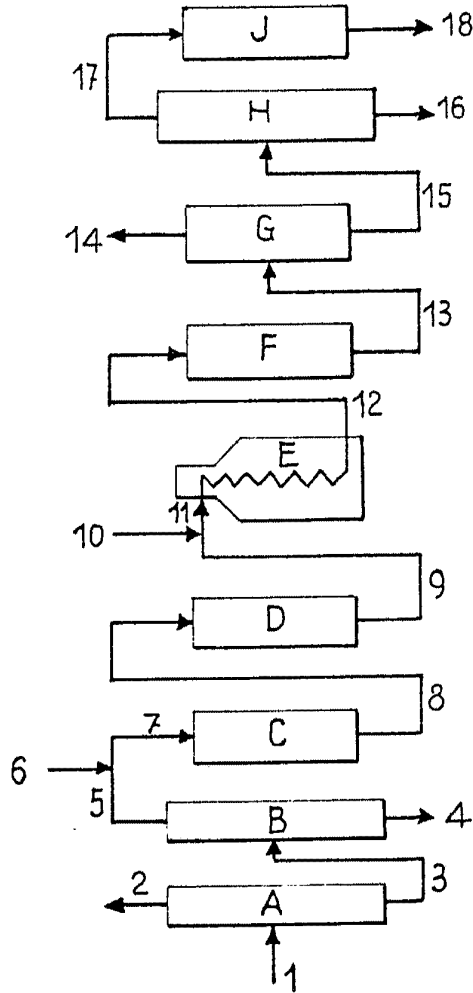
25

12-11-73

- 34 -

MPB.-

419410



For Feeder
For Feeder