

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO 438.589	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 15-6-75	

P.- 60.581

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 500.432	(32) FECHA 26-8-74	(33) PAIS EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FABRICAR GASOLINA"		
(71) SOLICITANTE (S) MOBIL OIL CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América.		
(72) INVENTOR (ES) James Alloysius Brennan y Roger Allan Morrison		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		



ANTECEDENTES DEL INVENTO

De los compuestos aromáticos usados en la industria, el benceno, el tolueno y los xilenos tienen excepcional importancia desde el punto de vista del volumen en que se producen. Esta mezcla de compuestos, frecuentemente denominada BTX por razones de conveniencia, se deriva principalmente de naftas aromáticas como, por ejemplo, los reformados de petróleo y las gasolinas de pirólisis. Los primeros resultan del procesamiento de naftas de petróleo sobre un catalizador tal como, por ejemplo, platino sobre alúmina a temperaturas que favorecen la deshidrogenación de los naftenos. Las gasolinas de pirólisis son productos líquidos que resultan de una hidrogenación suave (para convertir diolefinas en olefinas sin hidrogenación de los anillos aromáticos) de la fracción de nafta proveniente del cracking al vapor - de hidrocarburos para fabricar etileno, propileno, etc.

Cualquiera sea la fuente de naftas aromáticas, por regla general se acostumbra extraer el hidrocarburo líquido con un solvente altamente selectivo para aromáticos a fin de obtener una mezcla aromática del benceno y de los bencenos alquilizados presentes en la nafta aromática. Este extracto aromático puede destilarse entonces para separar benceno, tolueno y aromáticos de C_8 de los compuestos de punto de ebullición más alto en el extracto. El benceno y el toluen

16 JUN 1974



no son recuperados con gran pureza, pero la fracción de C₈, que contiene para-xileno valioso, es una mezcla de tres isómeros de xileno con etil benceno. Se conocen técnicas para separar p-xileno por cristalización fraccionada con isomerización de los otros dos isómeros para ser reciclados en la separación de p-xileno. Esta operación es estorbada por la presencia de etil benceno (EB). Sin embargo, puede aplicarse una técnica de isomerización muy difundida, el "octarrefinado". El octarrefinado efectuado haciendo pasar los aromáticos de C₈ pobres en p-xileno y mezclados con hidrógeno por encima de platino sobre sílice-alúmina, no sólo isomeriza los xilenos, sino también convierte el etil benceno, impidiendo así la acumulación de etil benceno en el circuito de separación-isomerización.

La manera de producir p-xileno mediante un circuito que incluye el octarrefinado puede comprenderse considerando una carga típica proveniente de la reformación de nafta de petróleo. Los aromáticos de C₈ en tales mezclas y sus propiedades son:

	Punto de congelamiento	Punto de Ebullición	Densidad
Etil benceno	-95°C	136°C	863 g/l
P-xileno	13	138	857
M-xileno	-47	139	860
O-xileno	-25	144	877

16 JUN 1975

5 Las fuentes principales son las naftas reformadas catalíticamente y los destilados de pirólisis. Las fracciones de aromáticos de C₈ provenientes de estas fuentes varían muy ampliamente en cuanto a su composición, pero generalmente estarán comprendidas entre 10 y 32% en peso de etil benceno, siendo el saldo, xilenos, aproximadamente 50% en peso de meta- y 25% en peso cada uno de para- y orto-.

10 A su vez, los equilibrios termodinámicos calculados para los isómeros de aromáticos de C₈ en las condiciones de octarrefinado son:

	<u>Temperatura</u>	<u>454°C</u>
	% en peso de etil benceno	8,5
	% en peso de para-xileno	22,0
15	% en peso de meta-xileno	48,0
	% en peso de orto-xileno	<u>21,5</u>
	TOTAL	100,0

20 Un aumento de 10°C en la temperatura aumentará la concentración de equilibrio de etil benceno en aproximadamente 1% en peso; el orto-xileno no cambia y los para- y meta-xilenos disminuyen ambos en aproximadamente 0,5% en peso.

25 Los productos isoméricos individuales pueden ser separados de las mezclas producidas naturalmente por métodos físicos apropiados. El etil benceno puede ser separado por destilación fraccionada, aunque esta operación es costo



sa. El orto-xileno puede ser separado por destilación fraccionada y así se produce comercialmente. El para-xileno es separado de los isómeros mixtos por cristalización fraccionada.

5 Debido a que el uso comercial de para- y orto-xilenos ha aumentado, hay interés en la isomerización de los demás aromáticos C_8 para lograr una mezcla de equilibrio y de esta manera aumentar los rendimientos de los xilenos deseados.

10 El procedimiento de octarrefinado opera conjuntamente con los procesos de separación del o de los xilenos producidos. Una mezcla virgen de aromáticos de C_8 se suministra a tal combinación de procesos, en la cual los isómeros residuales que salen de las etapas de separación de productos son entonces cargados en la unidad de isomerización y los aromáticos de C_8 isomerizados efluentes son reciclados a las etapas de separación de productos. La composición de la carga de la unidad de isomerización es, pues, una función de la carga virgen de aromáticos C_8 , del comportamiento de la unidad de separación de productos y del comportamiento - del isomerizador.

20 La unidad de isomerización en sí se describe de - la manera más sencilla como un reformador catalítico de reactor único. Como en la reformación, el catalizador contiene - una pequeña cantidad de platino y la reacción se lleva a ca-



bo en una atmósfera de hidrógeno.

Los diseños para unidades de octarrefinado recomendados por los licenciantes del octarrefinado se hallan generalmente dentro de estas especificaciones:

5

Condiciones del procedimiento

Presión manométrica en el reactor	12-16 kg/cm ²
Gama de temperaturas en la entrada del reactor	443-482°C
10 Calor de reacción	-
Velocidad espacial horaria del líquido	0,6 a 1,6 Vol/Vol/Hr.
Número de reactores, flujo descendente	1
Profundidad del lecho de catalizador	3,3 a 4,6 m
Densidad del catalizador	608 kg/m ³
15 Circulación de recirculación, moles hidrógeno/mol carga de hidrocarburo	7,0 a 14,0
Descenso máximo de presión del catalizador	1,4 kg/cm ²

20 Sera evidente que en las condiciones de diseño -
recomendadas, un considerable volumen de hidrógeno es introducido con los aromáticos de C₉. A fin de aumentar el rendimiento total, existe un gran incentivo para reducir la circulación de hidrógeno con el consiguiente aumento de la velocidad de envejecimiento del catalizador. El envejecimiento del catalizador se produce debido a la deposición de ma-

25

16 JUN 1975

teriales carbonosos sobre el catalizador con la necesidad de regenerarlo quemando el coque cuando la actividad del catalizador ha disminuído a un nivel indeseable. Típicamente la operación del diseño recomendado se pondrá en marcha a 454°C aproximadamente, siendo la temperatura de la reacción aumentada según se necesite para mantener el nivel de seado de isomerización hasta que la temperatura de la reacción haya alcanzado aproximadamente 482°C. Entonces el isomerizador es desconectado y regenerado, quemando el depósito de coque.

Una carga típica para el reactor de isomerización puede contener 17% en peso de etil benceno, 65% en peso de m-xileno, 11% en peso de p-xileno y 7% en peso de o-xileno. El equilibrio termodinámico varía levemente con la temperatura. La finalidad del reactor de isomerización reside en acercar la carga a las concentraciones de equilibrio teórico en la mayor medida compatible con tiempos de reacción que no causan un cracking y desproporcionamientos extensivos.

El etil benceno reacciona a través de etil ciclohexano transformándose en dimetil ciclohexanos, los cuales, a su vez, se equilibran como xilenos. Las reacciones que compiten son el desproporcionamiento de etil benceno en benceno y dietil benceno, el cracking hidrogenante del etil benceno en etano y benceno y el cracking hidrogenante de los

16 JUN 1975

ciclohexanos alquílicos.

5 La velocidad del acercamiento del etil benceno a la concentración de equilibrio en una mezcla de aromáticos de C_8 está relacionada con tiempos de contacto eficaces. Una presión parcial de hidrógeno tiene un efecto muy significativo sobre el acercamiento del etil benceno al equilibrio. El cambio de temperatura dentro de las condiciones de octarrefinado (443-482°C) tienen tan sólo un efecto muy pequeño sobre el acercamiento del etil benceno al equilibrio.

10

La pérdida concomitante del etil benceno a favor de productos de otros pesos moleculares está relacionada al porcentaje de acercamiento al equilibrio. Los productos formados a partir de etil benceno comprenden los naftenos de C_6^+ , benceno proveniente del cracking, benceno y aromáticos de C_{10} provenientes del desproporcionamiento y la pérdida total a favor de un peso molecular que no es de C_8 . Se forman también subproductos de C_5 y de hidrocarburos más livianos.

15

20 Los tres xilenos se isomerizan más selectivamente que el etil benceno, pero exhiben diferentes velocidades de isomerización y por ende, en situaciones diferentes de composición de la carga, las velocidades de acercamiento al equilibrio varían considerablemente.

25 La pérdida de xilenos a favor de productos de otros

16 JUN 1975



pesos moleculares varía con el tiempo de contacto. Los sub-
productos incluyen naftenos, tolueno, aromáticos de C₉ y C₅
y productos más livianos del cracking hidrogenante.

5 Se ha comprobado que el etil benceno es responsable de una disminución relativamente rápida en la actividad del catalizador y este efecto es proporcional a su concentración en una carga de aromáticos de C₈. En consecuencia ha sido posible relacionar la estabilidad del catalizador (o pérdida de actividad) con la composición de la carga (relación entre el hidrógeno reciclado y el contenido de etil benceno), de modo que cualquiera sea la carga de aromáticos de C₈, es posible hacer los productos de xileno deseados con un ciclo seleccionado, apropiadamente largo, del uso del catalizador.

15 Debido a su comportamiento en el circuito para la fabricación de p-xileno, u otro isómero de xileno, el etil benceno es indeseable en la carga pero es tolerado debido al considerable gasto involucrado en la eliminación de aromáticos de C₈ mixtos. Corrientes sustancialmente libres de etil benceno son disponibles de algunos procedimientos como, por ejemplo, la transalquilización de aromáticos que tienen solamente sustituyentes metílicos. Así por ejemplo, el tolueno puede ser reaccionado consigo mismo (la reacción de transalquilización específica a veces denominada "desproporcionamiento") o alternativamente el tolueno puede ser reaccionado



con tri-metil benceno de una manera conocida. En la solici-
tud de patente de EE.UU Nº 431.519 presentada el 7 de Enero
de 1974 se describen catalizadores mejorados para estas reac-
ciones.

5 Las reacciones de transalquilización proveen medios
para utilizar los aromáticos de punto de ebullición más alto
separados en la preparación de BTX a partir de reformados. -
Así, por ejemplo, el tolueno puede ser reaccionado con tri-
metil bencenos para producir xilenos. Son útiles también en
10 el manejo de aromáticos de punto de ebullición más alto for-
mados por reacciones secundarias en procedimientos como, por
ejemplo, la isomerización de xilenos.

Estas técnicas convencionales ponen la mezcla de
BTX a disposición de la industria química eliminando los aro-
máticos livianos del "grupo gasolina" de la industria de com-
15 bustibles de petróleo. Este resultado es lamentable, especial-
mente en vista de las tendencias actuales a mejorar la atmós-
fera mediante etapas para reducir las emisiones de plomo e -
hidrocarburo de los motores de combustión interna usados pa-
ra accionar equipos automotores.
20

La cantidad sustancialmente más grande de emisio-
nes de hidrocarburos no quemados de automotores ocurre duran-
te los arranques en frío cuando el motor está funcionando -
por debajo de la temperatura prevista en el diseño. Se ha afir-
25 mado que un combustible más volátil para motores reducirá ta



les emisiones durante el período de calentamiento. Además,
los requerimientos reglamentarios relacionados con la reduc-
ción y ulterior eliminación de agentes antidetonantes de -
plomo alquílico exigen que las especificaciones del índice
5 de octano sean cumplidas mediante un contenido más alto de
hidrocarburos de alto índice de octano en el combustible pa-
ra motores.

El efecto neta de las tendencias en la composición
de combustibles para motores para finalidades ambientales es
10 una mayor necesidad de aromáticos livianos para proveer una
volatilidad y un índice de octano altos para la gasolina pa-
ra motores. Las prácticas actuales para el suministro de la
mezcla de BTX a la industria química son contrarias a los re-
querimientos del suministro de combustibles para motores por
15 la eliminación de la disponibilidad de los aromáticos livia-
nos necesarios para mezclar la gasolina.

Es sabido que las zeolitas ácidas son muy eficaces
para el desproporcionamiento de compuestos aromáticos alquí-
licos. Véanse las patentes norteamericanas de Frilette y otros
20 Nº 3.506.731, de Wallace y otros Nº 3.808.284 e Inoue y otros
Nº 3.671.602. La última ha demostrado que los aromáticos más
pesados, por ejemplo los tri-metil bencenos, pueden ser des-
proporcionados para dar BTX y aromáticos de C₁₀+. Desde luego,
el problema reside en que una porción sustancial del producto
25 está constituido por los aromáticos de C₁₀+ con punto de ebu-



llición superior a 177^oE que se halla en el límite superior o por encima de la gama de gasolina y tiene poco o ningún valor como producto químico.

Es evidente que existe la necesidad de un procedimiento capaz de satisfacer la demanda de BTX sin eliminar estos compuestos de los materiales para la mezcla de gasolina.

RESUMEN DEL INVENTO

Esta necesidad es satisfecha por el procedimiento según el presente invento que, en sus realizaciones preferidas comprende modificar la operación de las refinerías de petróleo para eliminar la fracción de C₉+ del reformado catalítico para obtener BTX y usar la fracción más liviana del reformado en mezclas de combustibles para motores. De este modo se conservan para la gasolina una volatilidad de extremo anterior y un índice de octano altos. En su aspecto más amplio, el invento encara la fabricación de BTX a partir de bencenos alquílicos de 9 o más átomos de carbono por procesamiento sobre catalizadores particulares de zeolitas ácidas que se describirán en lo que sigue, en presencia de hidrógeno.

Los aromáticos de alto punto de ebullición, con 9 o más átomos de carbono, son convertibles en BTX sobre un catalizador caracterizado por una zeolita ácida del tipo ZSM-5, zeolita ZSM-12 o zeolita ZSM-21. Que la reacción no es simple



mente una desalquilización es evidente del hecho de que los subproductos alifáticos contienen cantidades grandes de parafinas que tienen más átomos de carbono que las cadenas laterales alquílicas de los aromáticos cargados. El procedimiento según el invento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 267 y 537°C, a presiones de 7 a 140 kg/cm² y en presencia de 0,5 a 10 moles de hidrógeno por mol de carga de hidrógeno. Puesto que los catalizadores preferidos son compuestos de zeolita con una matriz porosa, relativamente -
5
10
inerte, es mejor relacionar la velocidad espacial con el peso de la zeolita activa en el catalizador. Son convenientes las velocidades espaciales horarias en peso sobre esta base, comprendidas entre 0,5 y 200.

La carga para la realización preferida de la producción de BTX (a la vez que se provee una gasolina con buena volatilidad de extremo anterior, un alto índice de octano y un bajo contenido de extremo pesado) se denomina aquí "reformado de C₉+". Como es sabido en la técnica de refinación del petróleo, esto no define normalmente una fracción libre
15
20
de material más liviano. El fraccionamiento de refinerías de petróleo es relativamente impreciso por ser ideado para producir productos de destilación y residuos con el intervalo de ebullición deseado. El invento ha sido ideado para ser usado en equipos convencionales de refinerías de petróleo y
25
por ende contempla un fraccionamiento "desprolijo". El térmi

10 JUN 1975

no "reformado de C₉†" usado en la presente significa una -
fracción que contiene la mayor parte de los aromáticos de C₉
en el reformado y sustancialmente todos los aromáticos más
pesados presentes en el reformado. En general, el reformado
5 de C₉† contiene 20% en peso o menos de xilenos.

Una característica de la reformación catalítica
es que el extremo pesado contemplado para usar en este inven-
to es muy bajo en componentes alifáticos. Una proporción muy
alta del contenido de átomos de carbono alquílico está cons-
10 tituido por sustituyentes alquílicos sobre anillos aromáticos.
En un grado mayor, estas cadenas laterales han sido reducidas
a grupos metílicos. Una cantidad moderada de grupos etílicos
está presente y unos pocos grupos propílicos y butílicos se
ven también en un reformado pesado típico. Las cadenas alquí-
15 licas más largas son tan pocas que pueden pasarse por alto.
Una de las reacciones principales parece ser la transposición
y la eliminación de grupos metílicos y la eliminación de las
pocas cadenas laterales de alquilo superior presentes en la
carga.

20 El curso de la conversión resulta necesariamente
en la producción de hidrocarburos alifáticos por reducción
de aromáticos de alquilo superior a BTX. Sorprendentemente,
los compuestos alquílicos en el producto de la reacción son
preponderantemente cadenas más largas que los sustituyentes
25 sobre los anillos en la carga. Esta característica de la reac

10 JUN 1975

ción es sumamente valiosa en un procedimiento llevado a cabo bajo hidrógeno, como sucede en el procedimiento según el presente invento. Se prefiere un exceso molar de hidrógeno. A fin de lograr un máximo de economía en la operación, el hidrógeno se separa del producto y se recicla a la entrada del reactor. Por ser difícil de separar del hidrógeno sin un equipo criógeno costoso, el metano tiende a acumularse en el hidrógeno reciclado y hace necesario sacar una porción de la corriente reciclada para mantener la pureza adecuada del hidrógeno. -
5 La corriente sacada en otros procedimientos que usan hidrógeno, por ejemplo la reformación catalítica, tiene valor solamente como combustible. Tal degradación del valor del hidrógeno se evita en gran medida en el presente procedimiento debido a la baja concentración de metano en el efluente del reactor.
10
15

Aunque el reformado de C_9+ es la carga comercial preferida para este procedimiento, es evidente que son igualmente útiles otras fuentes de concentrados de aromáticos de C_9+ , constituidos principalmente por bencenos alquílicos de C_1 y C_2 . Una fuente de este tipo es la gasolina de pirólisis proveniente de la producción de etileno.
20

Se observa, además, que el rendimiento de alifáticos con punto de ebullición en la gama de BTX es nulo, con lo que se obtienen productos aromáticos de gran pureza.
25



BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Realizaciones preferidas del invento se ilustran en los dibujos adjuntos, en los cuales:

5 La figura 1 es un diagrama de la fabricación de combustibles para motores combinada con la producción de BTX de acuerdo con el invento;

La figura 2 es un diagrama del procesamiento del reformado de C_9+ para fabricar BTX, en el cual se aprovecha la actividad de isomerización del catalizador; y

10 La figura 3 está constituida por tres diagramas con fines comparativos:

3A representa la práctica convencional en la fabricación de BTX;

15 3B ilustra la aplicación del presente invento para un máximo de BTX; y

3C es una simplificación de la figura 1.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES ESPECIFICAS

20 Como ya se ha manifestado, el catalizador usado de acuerdo con el invento se caracteriza por el empleo de zeolitas específicas. Las zeolitas del tipo ZSM-5 incluyen la zeolita ZSM-5, descrita en la patente norteamericana -
Nº 3.702.886 a nombre de Argauer y Landolt, de fecha 14 de
noviembre de 1972, y la zeolita ZSM-11 descrita en la patente norteamericana Nº 3.709.979, a nombre de Chu, de fecha 7 -
25 de enero de 1973 y sus variantes. La zeolita ZSM-12 está des-



cripta en la publicación de solicitud de patente alemana Nº 2.213.109.

La zeolita sintética ZSM-21 se obtiene típicamente como sigue: se preparó una primera solución que comprende -
 5 3,3 g de aluminato de sodio (41,8% Al₂O₃, 31,6% Na₂O y 24,9% H₂O), 87,0 g de H₂O y 0,34 g de NaOH (solución con agua al 50%). El material orgánico, pirrolidina, se agregó a la primera solución en una cantidad de 18,2 g para formar una segun
 10 da solución. Luego se agregaron 82,4 g de sílice coloidal - (29,5% SiO₂ y 70,5% H₂O) a la segunda solución y se mezcló hasta formar un gel homogéneo. Este gel estaba constituido por lo siguientes componentes en proporciones molares:

15	$\frac{R^+}{R^+ + M^+}$	0,87, donde M es sodio y R es el ion de pirrolidina.
	$\frac{OH^-}{SiO_2}$	0,094 (no incluyendo contribuciones de OH ⁻ de la pirrolidina).
20	$\frac{H_2O}{OH^-}$	210 (no incluyendo contribuciones de OH ⁻ de pirrolidina).
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	30,0
25		

16 JUN 1975

5 La mezcla se mantuvo a 276°C durante 17 días, completándose la cristalización durante este tiempo. Los cristales producidos fueron filtrados de la solución y lavados con agua durante aproximadamente 16 horas sobre una línea de lavado continua.

El análisis con rayos X del producto cristalino - mostró que los cristales tenían figuras de difracción diferentes, como se detalla en la Tabla I.

10

TABLA I

	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
	9,5 ± 0.30	Muy fuerte
	7,0 ± 0.20	Mediano
15	6,6 ± 0.10	Mediano
	5,8 ± 0.10	Débil
	4,95 ± 0.10	Débil
	3,98 ± 0.07	Fuerte
	3,80 ± 0.07	Fuerte
20	3,53 ± 0.06	Muy fuerte
	3,47 ± 0.05	Muy fuerte
	3,13 ± 0.05	Débil
	2,92 ± 0.05	Débil

25 El análisis químico del producto cristalino arrojó las siguientes cifras de composición:

16 JUN 1975

	<u>Composición</u>	<u>% en peso</u>	<u>Relación molar en base a Al₂O₃</u>
	N	1,87	-
	Na	0,25	-
5	Al ₂ O ₃	5,15	1,0
	SiO ₂	90,7	29,9
	N ₂ O	-	1,54
	Na ₂ O	-	0,11
	H ₂ O	-	9,90

10 El análisis físico del producto cristalino calcinado durante 16 horas a 537°C demostró que tenía un área de superficie de 304 m²/g y los ensayos de adsorción arrojaron los siguientes resultados:

	<u>Adsorción</u>	<u>% en peso</u>
15	Ciclohexano	1,0
	n-hexano	5,4
	Agua	9,0

20 Para determinar las capacidades de sorber, una muestra pesada de zeolita se calentó a 600°C y se mantuvo a esta temperatura hasta cesar la evolución de gases nitrogenados - básicos. Luego la zeolita se enfrió y el ensayo de capacidad de sorber se efectuó a 12 mm para agua y 20 mm para hidrocarburos.

25 La zeolita ZSM-21 es el objeto de la solicitud de patente pendiente de EE.UU N° 358.192 presentada el 7 de -

18 JUN 1975

Mayo de 1973.

Estos nuevos catalizadores se caracterizan por su muy buena estabilidad y asimismo por su actividad y selectividad muy elevadas en muchas reacciones de hidrocarburos.

5 Para el catalizador según el presente invento es -
característico el tipo ZSM-5 de zeolita descrito en dichas
patentes Nº 3.702.886 a nombre de Argauer y otros, y
Nº 3.709.979 a nombre de Chu, y el tipo ZSM-12 descrito en
10 la publicación de solicitud de patente alemana Nº 2.213.109
que se incorporan a la presente a título de referencia. El
invento contempla también el uso de la zeolita ZSM-21 como
se describe más arriba. Las formas más activas para el pre-
sente propósito son aquéllas en las cuales los sitios cati \acute{o} n
nicos están ocupados al menos en parte por protones, a veces
15 llamados la "forma ácida". Como se describe en las patentes
de Argauer y otros y de Chu y en la publicación de solicitud
de patente alemana, la forma ácida se logra quemando los ca-
tiones orgánicos. Los protones pueden introducirse también -
por intercambio catiónico con cationes de amonio y aminas y
20 por calcinación para desdoblar el catión de amonio o de amonio
sustituído.

Preferentemente, el catalizador incluye también un
metal con capacidad de hidrogenar como los metales del Grupo
VIII de la Tabla Periódica, más cromo, tantalio, tungsteno,
25 vanadio, oro y otros similares, que intensifican la selectivi



dad para benceno a las temperaturas más elevadas de la gama contemplada. Los metales preferidos para este propósito son níquel y cobalto. Estos metales pueden ser introducidos por intercambio catiónico o impregnación. En general, el metal
5 seleccionado debería elegirse teniendo en cuenta la temperatura de reacción contemplada. El platino puede ser usado a temperaturas altas por arriba de 426°C aproximadamente, favoreciéndose así la deshidrogenación de los anillos bencénicos. A temperaturas más bajas, el platino provocará la saturación de los anillos y la destrucción del producto. El níquel
10 puede usarse eficazmente a estas temperaturas más bajas.

La zeolita se incorpora preferentemente a una matriz porosa para proveer resistencia mecánica, preferentemente
15 en alúmina. El metal hidrogenante puede agregarse después de incorporar la zeolita en una matriz, siendo la única condición característica que los sitios del metal se hallen en proximidad de la zeolita, preferentemente dentro de la misma partícula.

20 Las temperaturas para el catalizador usado según este invento pueden variar dependiendo de los factores de diseño del equipo. En general, están comprendidas entre 287 y 537°C. Las presiones serán también dictadas, al menos en parte, por los factores de diseño del equipo, pudiendo variar
25 entre una presión manométrica de 7 y 140 kg/cm².



En general, se elegirá una temperatura adecuada a las necesidades comerciales en un lugar y tiempo específicos. Es generalmente cierto que las temperaturas más altas tienden a aumentar el rendimiento de benceno. Cabe observar particularmente los datos a distintas temperaturas en las Tablas IV y VI más adelante. En base a estos datos será evidente que es posible elegir una temperatura para llevar al máximo sea el benceno o los xilenos.

A este respecto se observa nuevamente que la temperatura de la reacción está relacionada con el carácter del metal hidrogenante, si lo hubiera, sobre el catalizador. Muchos catalizadores para el procesamiento de aromáticos según la técnica anterior utilizan un metal del grupo de platino. Estos metales son catalizadores de hidrogenación muy fuertes. A temperaturas muy inferiores a 426°C, la hidrogenación del anillo destruye cantidades mayores del producto cuanto más se reduce la temperatura. A las temperaturas más altas, los equilibrios termodinámicos favorecen al anillo bencénico. Los presentes catalizadores son eficaces con metales como el níquel que provocan una hidrogenación insignificante del anillo a las temperaturas más bajas posibles aquí. En general, se prefiere usar en el presente invento estos catalizadores metálicos menos fuertes para dar mayor flexibilidad a la temperatura con la consiguiente capacidad de obtener un rendimiento alto.



Las velocidades espaciales se calculan en relación al componente activo de las zeolitas de tipos ZSM-5 o ZSM-12 o ZSM-21. Por ejemplo, el catalizador puede ser una combinación de 65% de ZSM-5 y 35% de alúmina, en peso. Las velocidades espaciales se calculan en relación a este 65% - constituido por la zeolita activa. Calculadas de esta manera, las velocidades espaciales pueden variar entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 200 en base al peso, preferentemente entre 0,5 y 10.

El procedimiento requiere la presencia de hidrógeno. Preferentemente se elegirá la cantidad de hidrógeno más pequeña compatible con la velocidad y selectividad de conversión deseadas y con una vida útil adecuada del catalizador para reducir al mínimo la carga sobre los compresores, los intercambiadores térmicos, etc. El hidrógeno mezclado a la carga se hallará en general entre aproximadamente 0,5 y 10 moles de hidrógeno por mol de carga de hidrocarburo.

La severidad de la reacción es una función tanto de la temperatura como de la velocidad espacial. Una severidad excesiva resultará en un cracking indebido de la carga. Una severidad insuficiente puede permitir la acumulación de aromáticos de $C_{10}+$ por reacciones de tipo desproporcionamiento de C_9+ ; véase el Ejemplo 1. Así, los dos factores deberían ser ajustados en relación uno con el otro. Por ejemplo, las velocidades espaciales en la parte inferior de la gama rei-



vindicada indicarán temperaturas más bajas de la reacción y al revés.

La naturaleza de la conversión obtenida será evidente de los ejemplos ofrecidos más abajo.

5

Ejemplo 1

El carácter del invento para la conversión de mezclas de aromáticos alquílicos que contienen principalmente aromáticos sustituidos con metilo y etilo se ve mejor en comparación con el curso de la reacción de n-propil benceno con un catalizador de acuerdo con el invento. El catalizador empleado contenía 65% de zeolita ZSM-5 ácida en una matriz de alúmina. Se efectuaron dos ensayos bajo condiciones diferentes. Las velocidades espaciales se indican en base -
10 al peso en la Tabla II con respecto a la zeolita solamente en cada caso. La carga especificada fue mezclada con hidrógeno en las proporciones molares señaladas mediante el valor dado para "H₂/HC". En la tabla se indican los rendimientos de productos y subproductos. En cada caso, se dan los -
15 rendimientos para los productos sobre dos bases.
20

Son particularmente interesantes entre los datos en la Tabla II los rendimientos relativamente altos de C₄ y de parafinas más pesadas y los rendimientos de metil bencenos, a saber tolueno y xilenos. La desalquilización resultaría en propano y benceno. El cracking de la cadena lateral
25



de 3 átomos de carbono podría producir tolueno y xilenos -
más cantidades equivalentes de metano, etano o ambos, pero
el rendimiento de compuestos de C_1 y C_2 es muy bajo.

5 La mezcla de compuestos BTX es apta para ser frac-
cionada y procesada con el fin de obtener los productos va-
liosos deseados, bajos en etil benceno para facilitar el -
aislamiento de los isómeros de xileno deseados. La desventa-
ja es el alto rendimiento de aromáticos de $C_{10}+$ por despro-
porcionamiento bajo estas condiciones suaves.

10 Los subproductos parafínicos son predominantemen-
te más pesados que C_2 y por ende son más valiosos que el gas
combustible. El propano es el ingrediente principal del gas
embotellado (gas de propano líquido), mientras que el butano
y los materiales más pesados son componentes de la gasolina.

15

Ejemplo 2

El ejemplo que antecede no ilustra la naturaleza
del invento, puesto que la carga es un solo aromático de C_9
de cadena larga. Se ven contrastes dramáticos cuando su car-
ga es una fracción disponible en instalaciones comerciales.
20 La fracción de C_9+ que queda después de un fraccionamiento
de tipo comercial para preparar BTX a partir de un reforma-
do contiene cierta cantidad de xileno, pero está sustancial-
mente libre de aromáticos de C_8 con el punto de ebullición
25 más bajo (etil benceno). La porción (predominante) de C_9 -



9 contiene trimetil bencenos, etil metil bencenos y cierta cantidad de propil bencenos. Una fracción típica de esta clase que contenía 10% en peso de xileno, 69% en peso de aromáticos de C₉ y 21% en peso de C₁₀ y aromáticos más pesados era la carga en una conversión sobre un catalizador constituido por 65% en peso de zeolita ZSM-5 ácida - níquel y 35% en peso de matriz de alúmina. El catalizador contenía 0,6 % en peso de níquel. Las condiciones de la reacción y los rendimientos se detallan en la Tabla III.

10 Obsérvese el alto rendimiento de propano valioso y el fuerte aumento en el contenido de aromáticos de C₈ con bajo contenido de etil benceno.

TABLA II

	<u>CARGA</u>	<u>n-PROPILBENCENO</u>	
15	Temperatura	315 (°C)	371 (°C)
	Presión manométrica	28kg/cm ²	28kg/cm ²
	Velocidad espacial horaria de peso (VEHP)	7,5	22,5
	H ₂ /HC	3/1	3/1
	C ₉ Convertidos (% en peso)	76	91
	Saldo de material (% en peso)	98	101
20	Productos (% en peso)		
	C ₁ + C ₂	0,2	0,4
	C ₃	4	7
	C ₄	6	8,5
	Parafinas C ₅ +	4	5
	Benceno	38	45
	Tolueno	2	4
	Xileno	4	9
	Aromáticos C ₉	24	9
25	Aromáticos C ₁₀ +	18	12

TABLA III

<u>CARGA</u>	<u>AROMATICOS C₉+ DEL REFORMADO</u>
	371
	42kg/cm ²
5	1,0
	4/1
	65
	99
	1,5
	10
	2
10	-
	4
	19
	2
	29
	27
	5,5

Ejemplo 3

15

Se efectuó una serie de ensayos en los cuales la carga era una fracción a 159 - 176°C del reformado comercial completo. El catalizador era zeolita ZSM-5 ácida níquel con una relación sílice-alúmina de 70 en combinación con 35% en peso de ligante de alúmina. El material combinado fué extruído y calcinado para producir el catalizador final. La Tabla IV detalla las condiciones de la reacción y la distribución de productos según el análisis de muestras sacadas sobre la corriente. La carga tenía la siguiente composición:

25



5

	<u>% en peso</u>
m- y p-xilenos	5,8
o-xilenos	3,7
No aromáticos C ₉	0,6
Aromáticos C ₉	69,2
Aromáticos C ₁₀	19,4
Aromáticos C ₁₁ -C ₁₂	1,3



TABLA IV

REACCION DE AROMATICOS C₉-C₁₀
DEL REFORMADO SOBRE NiHZSM-5

<u>EJEMPLO</u>	<u>3A</u>	<u>3B</u>	<u>3C</u>	<u>3D</u>
Temperatura, °C	401	385	402	372
Presión manom.	42Kg/cm ²	42kg/cm ²	42kg/cm ²	42kg/cm ²
VEHV	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₂ /HC	4/1	4/1	4/1	4/1
<u>Distribución de Productos, % en peso</u>				
No aromáticos C ₁	0,6	0,3	0,9	0,02
No aromáticos C ₂	4,6	2,8	4,9	1,5
No aromáticos C ₃	12,3	12,3	13,2	10,2
No aromáticos C ₄	2,3	2,9	2,1	1,8
No aromáticos C ₅	0,3	0,6	0,2	0,2
No aromáticos C ₆	-	-	-	-
Benceno	5,1	4,8	5,3	3,8
No aromáticos C ₇	-	-	-	-
Tolueno	22,4	20,7	22,9	19,1
No aromáticos C ₈	0,06	0,05	-	-
Etil benceno	1,5	1,7	1,4	1,9
m- y p-xileno	22,9	22,1	22,2	22,9
o-xileno	7,4	6,8	7,0	6,8
No aromáticos C ₉	-	-	-	-
Aromáticos C ₉	17,8	20,9	15,9	27,2
Aromáticos C ₁₀	0,6	1,4	0,8	1,8
Aromáticos C ₁₁	2,2	2,7	3,1	2,7
Conversión total en % en peso	70,9	67,0	72,5	60,1
<u>% en peso reaccionado</u>				
Aromáticos C ₉	74,3	69,8	77,0	60,6
Aromáticos C ₁₀	97,1	93,0	95,9	90,6
% en peso C ₁ -C ₅ hechos	20,1	18,9	21,4	13,8
% en peso xilenos "	20,9	19,5	19,7	20,1

18 JUN 1975

TABLA IV
(cont.)

REACCION DE AROMATICOS C₉-C₁₀
DEL REFORMADO SOBRE NiHZSM-5

<u>EJEMPLO</u>	<u>3E</u>	<u>3F</u>	<u>3G</u>
Temperatura, °C	427	343	316
Presión manom.	41kg/cm ²	42kg/cm ²	43kg/cm ²
VEHV	1,0	1,0	1,0
H ₂ /HC	4/1	4/1	4/1
<u>Distribución de Productos, % en peso</u>			
No aromáticos C ₁	1,1	-	-
No aromáticos C ₂	5,9	0,8	0,2
No aromáticos C ₃	12,7	9,5	7,4
No aromáticos C ₄	0,7	2,3	2,4
No aromáticos C ₅	0	0,3	0,3
No aromáticos C ₆	-	-	-
Benceno	5,5	3,2	2,1
No aromáticos C ₇	-	-	-
Tolueno	25,2	17,7	14,3
No aromáticos C ₈	-	-	-
Etil benceno	1,2	1,7	2,9
m- y p-xileno	23,1	21,6	15,7
o-xileno	6,8	5,6	3,6
No aromáticos C ₉	-	-	-
Aromáticos C ₉	15,2	33,4	45,6
Aromáticos C ₁₀	0,3	3,0	5,2
Aromáticos C ₁₁	1,2	0,93	0,2
Conversión total en % en peso	72,8	53,2	39,5
<u>% en peso reaccionado</u>			
Aromáticos C ₉	76,6	51,7	34,1
Aromáticos C ₁₀	98,5	84,5	73,0
<u>% en peso C₁-C₈hdos</u>			
	20,4	12,8	10,4
<u>% en peso xilenos "</u>			
	20,5	17,8	9,8



De la tabulación que antecede se verá que el uso de aromáticos de C_9+ ofrece una manera atrayente de obtener xilenos, mucho mejor que la práctica aplicada recientemente en la técnica de desproporcionamiento del tolueno. Una mezcla BTX sustancialmente libre de saturados puede hacerse a partir del concentrado de aromáticos de C_9+ derivado por fraccionamiento del reformado sin la costosa etapa de extracción comúnmente practicada en la actualidad para hacer BTX a partir de reformados.

5

Los subproductos tienen un contenido bajo de parafinas de C_1 y C_2 , pese al hecho de que las cadenas laterales de la carga son principalmente grupos metílicos y etílicos. Además de la ventaja derivada del mayor valor debido al propano, el consumo de hidrógeno se reduce fuertemente por debajo del consumo requerido para saturar los radicales de C_1 y C_2 . El contenido bajo de parafinas de C_4+ facilita la purificación del benceno.

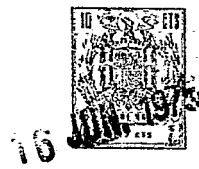
10

15

Obsérvese particularmente la fuerte reducción de aromáticos de $C_{10}+$ ($177^\circ C$) en vez del aumento esperado de reacciones convencionales de transalquilización y desproporcionamiento. Tales aromáticos más pesados confieren a las gasolinas características de baja volatilidad y poca limpieza del motor. Se demostrará que los aromáticos de C_9+ en el producto pueden ser reciclados con el tolueno a la carga a fin de lograr una producción óptima de benceno y xileno. Pa

20

25



rece que no se produce una acumulación significativa de -
aromáticos de C₁₀+ en el circuito cuando se practica tal
reciclación.

Ejemplo 4

5 La viabilidad de cargar tolueno y aromáticos de
C₉+ para ser reciclados en el procedimiento, objeto del pre
sente invento, ha sido demostrada cargando una mezcla de to
lueno y aromáticos de C₉-C₁₀ en una relación molar de 50-50
sobre NiH-ZSM a una velocidad espacial horaria de 1, bajo
10 una presión manométrica de 42 kg/cm² y con una relación mo
lar de hidrógeno/hidrocarburo de 4 a 1. Los resultados re
sumidos más abajo en la Tabla V ilustran que la pérdida de
anillos ha sido reducida de un 10% en peso a un 2% en peso
y que la conversión va del 53 al 37%, mientras que la pro
15 ducción de xileno queda casi constante dentro de la gama -
de 443 a 371°C.

TABLA V

	Temperatura	443° C	370° C
	Conversión, % en peso	52,5	37,2
20	% en peso reaccionado		
	Tolueno	24,1	15,2
	Aromáticos C ₉	79,3	55,4
	Pérdida de anillos	9,8	2,2
25	% en peso de xilenos hechos	23,0	21,9



Mayores detalles acerca de este tipo de reacción se dan en la Tabla VI, en la cual el catalizador era el mismo que el descrito en el Ejemplo 3. La carga estaba constituida como sigue:

	<u>Porcentaje en peso</u>
5	Tolueno 44,4
	No aromáticos C8 0,05
	Etil benceno 0,3
10	m- y p-xileno 2,9
	o-xileno 2,0
	No aromáticos C9 0,1
	Aromáticos C9 38,9
	Aromáticos C10 9,4
15	Aromáticos C11-C12 1,9

16 JUL 1975

TABLA VI
TRANSALQUILIZACION DE TOLUENO Y
AROMATICOS C9-C10 SOBRE Ni-ZSM-5

<u>EJEMPLO</u>	<u>4A</u>	<u>4B</u>	<u>4C</u>	<u>4D</u>
Temperatura, °C	443	440	433	414
Presión manom.	42,3kg/cm ²	42,3kg/cm ²	43/cm ²	42kg/cm ²
VEHV	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₂ /HC	4/1	4/1	4/1	4/1
<u>Distribución de</u> <u>Productos, % en peso</u>				
No aromáticos C ₁	1,4	1,0	0,9	0,4
No aromáticos C ₂	8,4	5,1	4,9	3,3
No aromáticos C ₃	7,3	6,6	6,8	6,6
No aromáticos C ₄	0,7	0,7	0,7	1,0
No aromáticos C ₅	-	0,03	0,03	0,08
No aromáticos C ₆	-	-	-	-
Benceno	11,3	11,3	11,2	9,9
No aromáticos C ₇	-	-	-	-
Tolueno	33,7	34,6	34,9	35,7
No aromáticos C ₈	0,05	0,13	0,06	0,03
Etil benceno	-	1,5	1,3	1,4
m- y p-xileno	21,3 *	20,8	21,3	21,6
o-xileno	6,6	6,8	6,9	6,9
No aromáticos C ₉	-	-	-	-
Aromáticos C ₉	8,0	9,4	9,5	11,5
Aromáticos C ₁₀	0,8	1,1	1,0	1,2
Aromáticos C ₁₁	0,4	0,9	0,4	0,4
Conversión total en % en peso	52,5	49,3	49,0	46,1
<u>% en peso reaccionado</u>				
Tolueno	24,1	22,0	21,3	19,6
Aromáticos C ₉	79,3	75,8	75,5	70,5
Aromáticos C ₁₀	92,0	88,2	89,0	87,0
Aromáticos C ₁₁₋₁₂	94,4	85,3	92,0	88,8
% en peso C ₁ -C ₅ hechos	17,8	13,4	13,4	11,4
% en peso xilenos "	23,0 *	22,6	23,2	23,5

* XILENOS MAS EB



TABLA VI
(cont.)

TRANSALQUILIZACION DE TOLUENO Y AROMATICOS C₉-C₁₀ SOBRE NiZSM-5

<u>EJEMPLO</u>	<u>4E</u>	<u>4F</u>	<u>4G</u>
Temperatura, °C	399	370	442
Presión manom.	42,7kg/cm ²	43kg/cm ²	42kg/cm ²
VEHV	1,0	1,0	1,0
H ₂ /HC	4/1	4/1	4/1
<u>Distribución de Productos, % en peso</u>			
No aromáticos C ₁	0,3	0,02	1,0
No aromáticos C ₂	2,4	1,1	5,5
No aromáticos C ₃	6,1	4,7	6,0
No aromáticos C ₄	1,1	1,2	0,5
No aromáticos C ₅	0,1	0,2	0,03
No aromáticos C ₆	-	0,06	-
Benceno	8,9	7,2	13,1
No aromáticos C ₇	-	0,01	0,002
Tolueno	36,5	37,6	34,8
No aromáticos C ₈	0,06	0,2	0,06
Etil benceno	1,6	-	-
m- y p-xileno	21,0	21,1*	22,3*
o-xileno	6,7	5,7	6,7
No aromáticos C ₉	-	-	-
Aromáticos C ₉	13,2	17,4	8,1
Aromáticos C ₁₀	1,6	1,3	0,3
Aromáticos C ₁₁	0,5	2,3	1,5
Conversión total en % en peso	43,1	37,2	50,9
<u>% en peso reaccionado</u>			
Tolueno	17,7	15,2	21,5
Aromáticos C ₉	66,0	55,4	79,2
Aromáticos C ₁₀	83,3	86,2	96,8
Aromáticos C ₁₁₋₁₂	84,4	19,6	53,9
% en peso C ₁ -C ₅ hechos	10,0	7,2	13,0
% en peso xilenos "	22,8	21,9*	24,1*

* XILENOS MAS EB



Ejemplo 5

Tres ensayos comparativos demuestran la necesidad de que haya hidrógeno en la reacción e indican cómo la reacción sobre ZSM-5 difiere de la con los catalizadores -
5 ácidos de la técnica anterior. Los ensayos detallados más abajo comparan la zeolita ZSM-5 con y sin hidrógeno y además con el catalizador descrito en la patente norteamericana Nº 3.671.602. Se verá que en ausencia de hidrógeno y cuando se use un catalizador de mordenita, la reacción predominante es el desproporcionamiento. Los resultados se detallan
10 en la Tabla VII.

Ejemplo 6

El significado de fraccionar el reformado para excluir la mayor parte de los aromáticos de C_8 fué demostrada por una serie de ensayos, resumiéndose las condiciones y los resultados del procedimiento en la Tabla VIII.
15

Obsérvese que cuanto más alto es el contenido de xileno de la carga, tanto más baja es la producción neta de xileno. Efectivamente, si el contenido de xileno en la carga excede 30-35%, puede haber una pérdida neta de xileno.
20

Se verá que el presente invento proporciona un medio para fabricar xilenos a partir de un reformado sin la costosa etapa de extracción generalmente practicada y para conservar los xilenos en el reformado para usar en gasolina de motores.
25

13



TABLA VII

Temp., °C	370	371	371
Catalizador	NiHZSM-5	NiHZSM-5	Catalizador de Mordenita de Nº 3.671.602
H ₂ /HC	0	4/1	10
kg/cm ² man.	42,3	42	29,8
	<u>Carga</u>		<u>Carga</u>
Benceno	1,2	3,8	-
Tolueno	9,3	19,1	6,0
Xileno	9,5	18,9	23,8
C ₉	69,2	43,9	100
C ₁₀	19,4	8,4	C ₁₀ † 18,2
C ₁₁ +	1,3	13,0	-
Pérdida de anillos	8,7	1,2	-
Conversión	37,0	60,1	49



TABLA VIII

EFFECTO DE AROMATICOS DE C₉₊

<u>EJEMPLO</u>	<u>REFORMADO DE C₈₊</u>			<u>REFORMADO DE C₉₊</u>	
	<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>	<u>6E</u>
<u>Condiciones del proced.</u>					
Temperatura, °C	371	371	371	371	371
Presión, kg/cm ²	29,8	29,8	29,8	42	42
Velocidad espacial, VEHL	1,5	1,5	1,5	0,7	0,7
H ₂ /HC	4	4	4	4	4
<u>Carga (% en peso)</u>					
Xilenos	32,6	43,2	47,5	10	nil
Aromáticos C ₉₊	36,1	15,0	5,0	90	100
No aromáticos C ₆₊	3,2	6,6	8,8	1	<1
<u>Resultados (% en peso)</u>					
Xilenos (±)	-1,5	-17,8	-22,7	+20	+~30
EB (% de C ₈)		← ~5% →			
<u>No aromáticos C₆₊</u>					
Conversión	94	95	94	(no medible)	



REALIZACIONES COMERCIALES

Los dibujos ilustran dispositivos de procesamiento ventajosos para aplicar el presente invento con buen provecho. Como se muestra en la figura 1, una nafta de serie completa se carga en un reformador con platino 10, donde es procesada en condiciones usuales en la técnica. El reformado de serie completa se transfiere por la tubería 11 a una columna de destilación 12 operada para sacar la mayor parte - de las fracciones de C_8 y más livianas de la parte alta por la tubería 13 y proveer una fracción de residuos de C_9+ con cantidades tan sólo menores de C_8 , dependiendo de la eficiencia del fraccionamiento disponible. El reformado de C_9+ pasa por la tubería 14 a un reactor 15 para poner en práctica el presente invento. Se agrega hidrógeno a la carga desde la tubería de reciclación del hidrógeno 16 con adición de las cantidades de hidrógeno que pudieran necesitarse en la tubería 16. El producto convertido pasa de un separador de alta presión 17, de donde el hidrógeno excedente es sacado de la parte alta por la tubería 16, para reciclarlo en el procedimiento.

El producto líquido, conjuntamente con el material de punto de ebullición más bajo que no es metano pasa al fraccionador 18, de donde los hidrocarburos livianos son sacados de la parte alta en forma de gas por la tubería 19 y el benceno es sacado como una corriente lateral por la tu



bería 20. Los residuos del fraccionador 18, constituidos -
casi en su totalidad por aromáticos con punto de ebullición
superior al del benceno pasan por la tubería 21 a un frac-
cionador 22. El tolueno es sacado de la parte alta de la -
5 columna 22 por la tubería 23 y los aromáticos de C_8+ son -
sacados como residuos por la tubería 24. Los residuos de -
la columna 22 son transferidos así a un fraccionador 25, de
donde una corriente de aromáticos de C_8 es sacada de la par-
te alta para procesarlos y obtener las sustancias químicas
10 deseadas. Los residuos de la columna 25 están constituidos
por aromáticos de C_9+ que pueden ser reciclados en el pro-
cedimiento por la tubería 26. Como se ilustra arriba, es
ventajoso reciclar el tolueno de la tubería 23 y la frac-
ción de C_9+ de la tubería 26, de vuelta a la carga del reac-
tor 15.

Muy poco naftaleno ha sido hallado en los produc-
tos de esta reacción. Si se introducen naftalenos, su acumu-
lación puede evitarse llevando una corriente de arrastre de
residuos de la columna 25 por la tubería 27.

20 La realización ilustrada en la figura 1 es ideal
para una operación en la cual puede prepararse una gasolina
de buena calidad que satisface los requerimientos de las ac-
tuales restricciones ambientales, a la vez de seguir fabri-
cándose BTX.

25 Será evidente que la fracción de C_8 - sacada de -



la parte alta del fraccionador 12 por la tubería 13 es una fracción de bajo punto de ebullición y de índice de octano elevado, que se usa ventajosamente para mezclar con otros componentes de combustibles para motores (gasolina catalítica, gasolina de primera destilación, gasolina, alquilados, aditivos, etc.) para preparar una gasolina para motores terminada. El producto de C_9+ que sale en forma de residuos del fraccionador 25 constituye también un componente espléndido de combustibles para motores que puede ser sacado de la tubería 27 para mezclar gasolina. Esta fracción de productos de C_9+ tiene un índice de volatilidad más alto que el de la carga de C_9+ preparada por el fraccionador 12 y se usa ventajosamente como combustible para motores, en su totalidad o en parte, dependiendo del requerimiento de preparar BTX. Se ve así que la integración del procedimiento según el presente invento brinda un grado notablemente alto de flexibilidad a un complejo para la fabricación de productos químicos de tipo refinería.

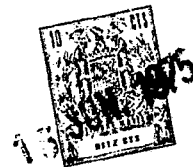
El catalizador usado de acuerdo con el presente invento es muy eficaz para la isomerización de aromáticos de C_8 . Gracias a él es posible incluir el reactor según este invento en el circuito de recuperación para la fabricación de p-xileno y alternativamente o-xileno. Tal dispositivo se ilustra en la figura 2, donde un reformado de C_9+ es suministrado por la tubería 28. Este reformado pesado se prepara -



de una manera similar a la destilación en la columna 12 -
ilustrada en la figura 1. El reformado pesado pasa a un -
reactor 29, ilustrado aquí como un bloque de procesamiento
único. Se comprenderá que la unidad de reactor comprende -
5 la instalación auxiliar ilustrada en la figura 1 conjunta-
mente con los intercambiadores térmicos, los compresores y
otros equipos necesarios para lograr el resultado. El efluen-
te del reactor 29 pasa por la tubería 30 a un fraccionador
31, del cual se sacan de la parte alta los componentes alifá-
10 ticos livianos en la línea 32. Los residuos pasan por la tu-
bería 33 a la columna 34, de donde se sacan en la parte alta
el benceno y el tolueno y los residuos se pasan por la tube-
ría 35 a un fraccionador 36. Una fracción de xileno es saca-
da de la parte alta de la columna 36 por la tubería 37 y un
15 reciclado de C_9+ pasa por la tubería 38 de vuelta a la carga
del reactor.

La fracción de xileno proveniente de la tubería
37 es sometida a una operación para separar el p-xileno en
39. Puede tratarse aquí de una cristalización fraccional o
20 una sorbción selectiva conocida en la técnica. El p-xileno
producido es reconvertido por la tubería 40. Los xilenos -
restantes pasan por la tubería 41 a una columna 42, donde
el o-xileno es separado por destilación fraccional.

Los residuos de la columna 42 están constituidos
25 por aromáticos de C_9 pobres en p-xileno y o-xileno y por en



de son principalmente m-xileno y etil benceno. Estos residuos pueden ser sacados por la tubería 43 para cualquier propósito que se desee, pero preferentemente son reciclados a la instalación por la tubería 44 al reactor 29. En el reactor 29, el m-xileno es isomerizado para producir una cantidad adicional de p-xileno y o-xileno.

5

Pueden calcularse los resultados de las distintas maneras de utilizar tal instalación. La manera de modificar el diagrama de la figura 2 será evidente para cualquier experto en la materia a fin de proveer los casos ilustrados en la Tabla IX.

10

Los tres diagramas de la figura 3 ofrecen comparaciones gráficas entre la fabricación convencional de BTX a partir de un reformado y dos enfoques alternativos de la aplicación comercial del presente invento. La figura 3A representa el esquema del procedimiento muy difundido en la actualidad en la producción comercial de BTX. Una nafta liviana que contiene los hidrocarburos de C_6 del destilado obtenido del crudo y que tiene una temperatura final inferior a $148^{\circ}C$ se somete a un reformaje catalítico. La nafta es fraccionada a una temperatura final que evita la introducción de aromáticos de C_9 o más pesados.

15

20

La nafta liviana es reformada en un reformador con platino 45 para deshidrogenar los naftenos en aromáticos. El producto reformado es fraccionado en la columna 46

25

9-6-75

TABLA IX
 RENDIMIENTOS EN PRODUCTOS DE LAS VARIANTES DE LA FIGURA 2
 (PARTES EN PESO)

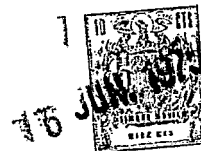
	<u>Reformado C9+</u>	<u>C2+C3</u>	<u>B+T</u>	<u>Reciclación de C9</u>	<u>p-xileno</u>	<u>m-xileno EB</u>	<u>o-xileno</u>
<u>CASO A</u>							
No hay reciclación de xileno	68	14	23	32	7	16	7
<u>CASO B</u>							
o- y p-xileno recuperados, saldo reciclado	37	7	16	47	7	16	7
<u>CASO C</u>							
p-xileno recuperado, saldo reciclado	19	4	8	58	7	23	-





y el material con punto de ebullición inferior a 66°C es sacado de la parte alta para obtener una fracción de residuos con punto de ebullición comprendido entre 66 y 148°C. Este material es cargado en una unidad de extracción por -
5 solvente 47, donde los aromáticos son separados de los com-
puestos alifáticos. La extracción es razonablemente eficaz, pero deja cierta cantidad de aromáticos en el extracto que es transferido por la tubería 48 para ser destilado con el objeto de separarlo en benceno, tolueno y aromáticos de C₈.
10 Los xilenos son recuperados de estos últimos por las técnicas conocidas de sorbción selectiva o cristalización frac-
cional con isomerización del material del cual un xileno de seado ha sido separado, La fracción de C₈ del material saca
do por la tubería 48 contiene normalmente entre un 15 y 18%
15 aproximadamente de etil benceno, un componente molesto en las separaciones de xileno. Esto debe confrontarse con los niveles bajos de etil benceno indicados arriba en relación con una operación según el presente invento.

La figura 3B utiliza la nueva tecnología propor-
20 cionada por el presente invento en un método de aumentar la cantidad de BTX derivado de la operación de un reformador -
único. En este caso, una nafta de serie completa es cargada en un reformador de platino 49. El reformado es fraccionado en la columna 50 para separar un producto liviano que sale
25 de la parte alta en la tubería 51, constituido principalmen



te por hidrocarburos no aromáticos. Un reformado constituido por aromáticos livianos con punto de ebullición comprendido entre 54 y 148°C es transferido por el fraccionador 50 por la tubería 52 y sometido a una extracción por solvente en el extractor 53. Los aromáticos extraídos son tratados de la misma manera que en la figura 3A. El reformado pesado, con punto de ebullición superior a 148°C aproximadamente, es transferido por la tubería 54 al reactor 55, donde es convertido de la manera descrita arriba para generar BTX adicional. El producto es fraccionado en un dispositivo indicado generalmente con 56 y los aromáticos más pesados que no han reaccionado son reciclados por la tubería 57.

El diagrama de la figura 3C ilustra la realización preferida del presente invento, en la cual el reformado de alto índice de volatilidad que contiene la mezcla BTX formada durante el reformaje es utilizado de la manera más provechosa en la fabricación de gasolina. La nafta de serie completa reformada en el reformador 58 pasa a un fraccionador 59. Los hidrocarburos livianos son sacados de la parte alta por la tubería 60 para ser usados para gasolina presionizada, gas embotellado y otros fines similares. La fracción de C₅ (182°C) es un material altamente aromático para mezclar gasolina, con punto de ebullición relativamente bajo, deseable para producir una gasolina muy volátil, de índice de octano de extremo anterior alto. Esta fracción pasa por

la tubería 61 a las instalaciones para mezclar gasolina. El extremo pesado del reformado (182°C+) es reaccionado en un convertidor 62 según el presente invento para fabricar BTX. El producto (148°C+) es reciclado por la tubería 63.

5

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

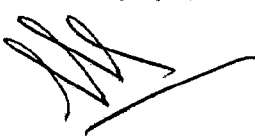
20

1ª.- Un procedimiento para obtener compuestos aromáticos de 6 a 8 átomos de carbono a partir de una carga de hidrocarburos aromáticos, predominantemente con un peso molecular más alto que el de los aromáticos de 8 átomos de carbono, sin formación sustancial de aromáticos más pesados (177°C+) por reacciones convencionales de desproporcionamiento o transalquilización, comprendiendo

25

11.5.76

- 47 -

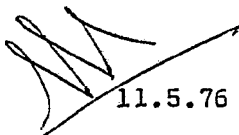


dicho procedimiento poner dicha carga en contacto con un catalizador caracterizado por una cantidad eficaz de zeolita de tipo ZSM-5, zeolita ZSM-12 o zeolita ZSM-21 a una temperatura comprendida entre aproximadamente 287 y aproximadamente 537°C, bajo una presión comprendida entre aproximadamente 7 y aproximadamente 140 kg/cm², mezclado con 0,5 a 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo y a una velocidad espacial horaria de peso comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 200 pesos unitarios de hidrocarburos por peso unitario de dicha zeolita en el catalizador por hora y recuperar al menos un compuesto aromático de 8 o menos átomos de carbono del producto obtenido poniendo dicha carga en contacto con dicho catalizador.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicha carga contiene una cantidad menor de aromáticos de 8 átomos de carbono y está sustancialmente libre de aromáticos de menos de 8 átomos de carbono.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que dicha carga contiene no más de 20% en peso de xilenos.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que dicha carga contiene no más de 10% en peso de xileno.


11.5.76

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha carga es un reformado pesado.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicha carga es una gasolina pesada de pirólisis.

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho reformado pesado se obtiene por fraccionamiento de un reformado catalítico, proporcionando también dicho fraccionamiento un reformado ligero, el cual más tarde se mezcla con componentes adicionales de combustible para motores para proporcionar una gasolina terminada.


15 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos aromáticos de C_9 + se separan de dicho producto, y se mezclan con dicha carga para ponerse en contacto con dicho catalizador.

20 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos aromáticos de C_9 + y el tolueno se separan de dicho producto y se mezclan con dicha carga para ponerse en contacto con dicho catalizador.

25 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se

11.5.76

- 49 -



separa de dicho producto una fracción de xileno, se retira un isómero de xileno de dicha fracción y el resto de dicha fracción se recircula para ponerse en contacto con dicho catalizador mezclado con dicha carga.

5 11a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una parte de dicho producto después de la recuperación del mismo de los compuestos aromáticos de 8 ó menos
10 átomos de carbono, se mezcla con otros componentes combustibles para motores para obtener una gasolina para motores.

12a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha zeolita está al menos parcialmente en forma ácida.

15 13a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha zeolita está combinada con una matriz porosa.

14a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha velocidad espacial es de 0,5 a 10.

20 15a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 13a ó 14a, en el que la matriz está presente en la combinación en una cantidad menor que la cantidad de dicha zeolita.

25 16a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que di-

cho catalizador incluye un metal de hidrogenación.

17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, en el que dicho metal es níquel o cobalto.

5 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13ª a 17ª, en el que dicha matriz es alúmina porosa y dicha zeolita es zeolita ácida ZSM-5 con níquel o zeolita ácida ZSM-5 con cobalto.

19ª.- Un procedimiento mejorado para fabricar gasolina.

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

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

15

Madrid, 21. MAY 1976
P.A.
Fernando de Elzaburu
Por Poder.

20

25

11.5.76

- 51 -

EAS -

Copy

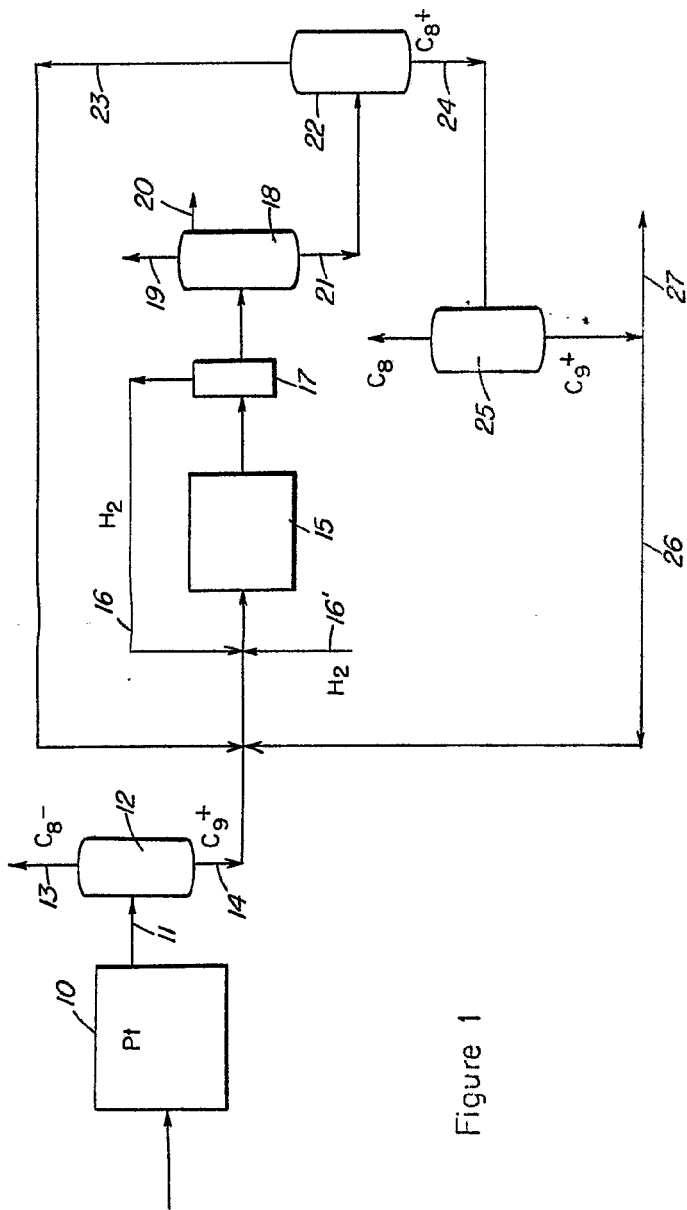


Figure 1

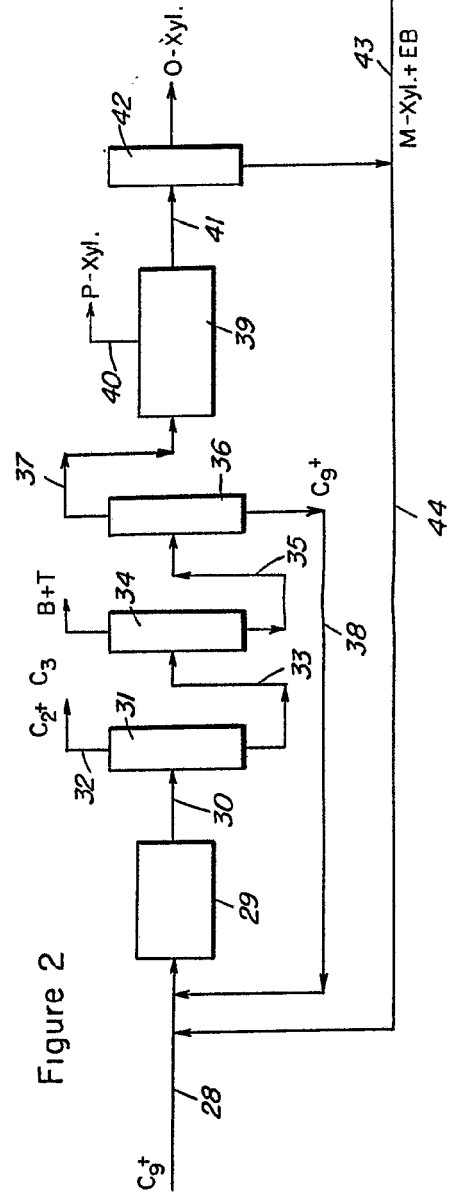


Figure 2

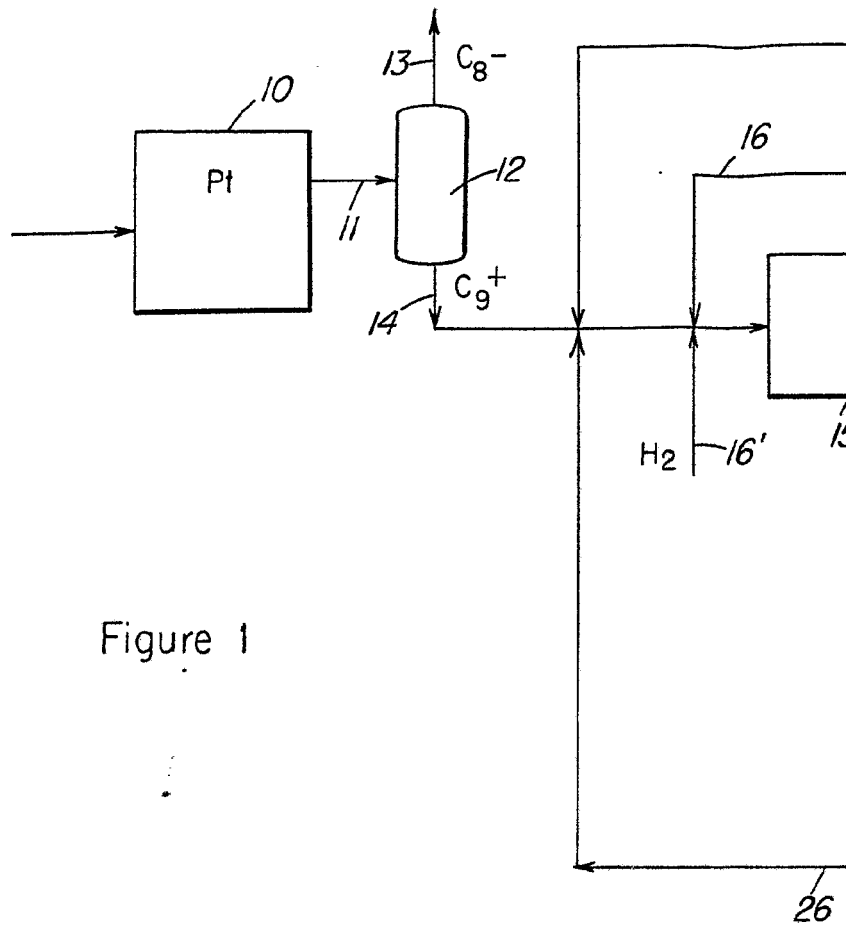


Figure 1

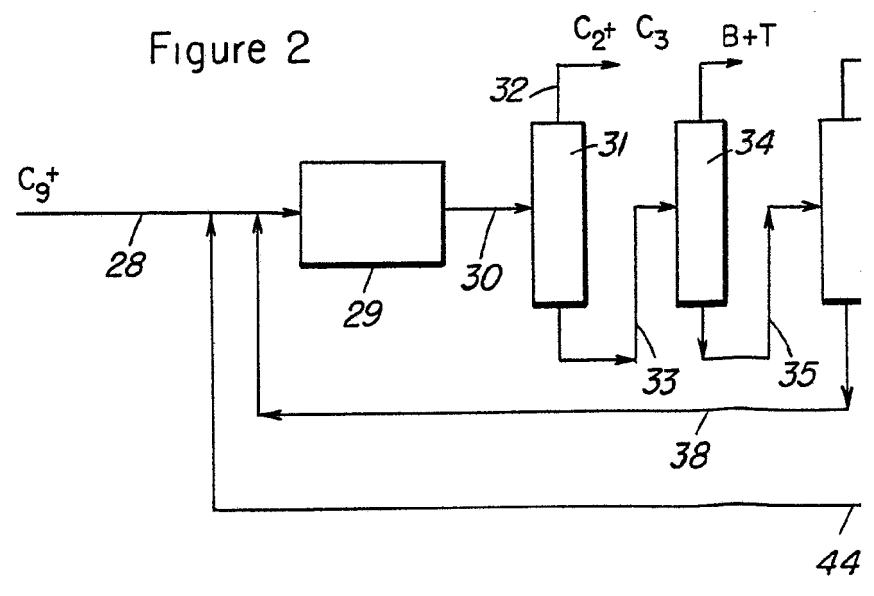
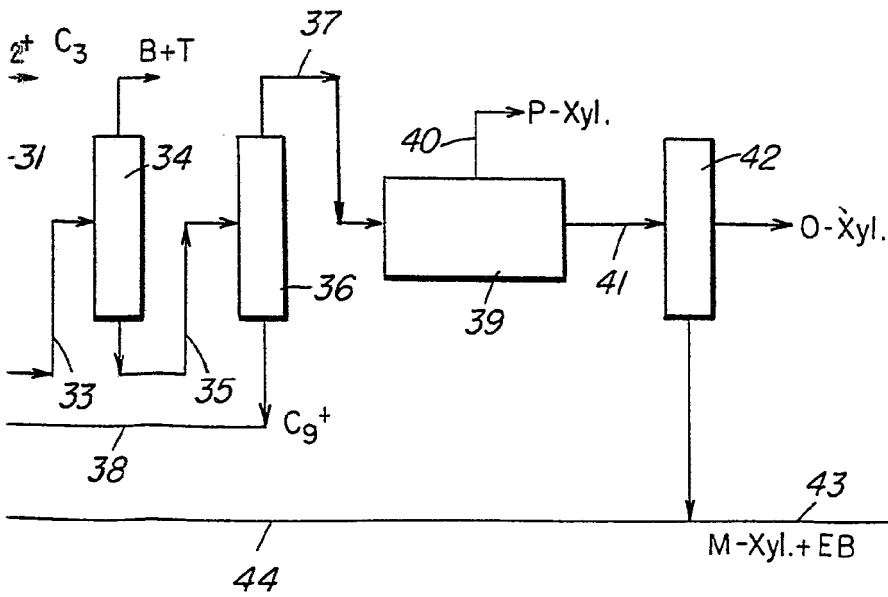
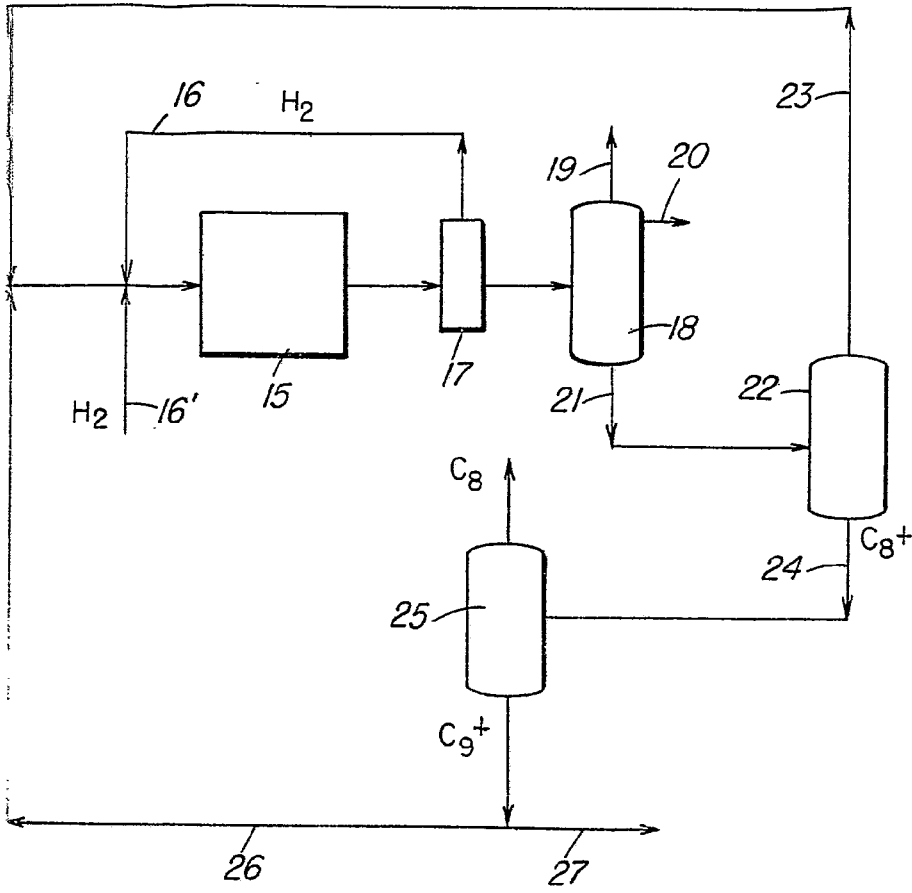


Figure 2

20581

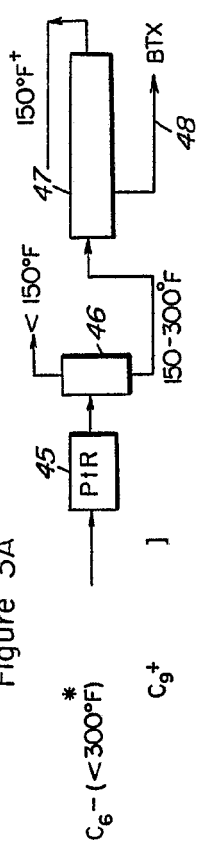


760781

UNIT 011

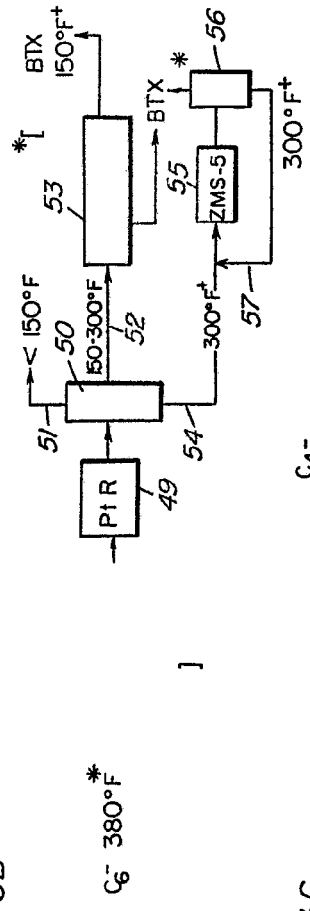


Figure 3A



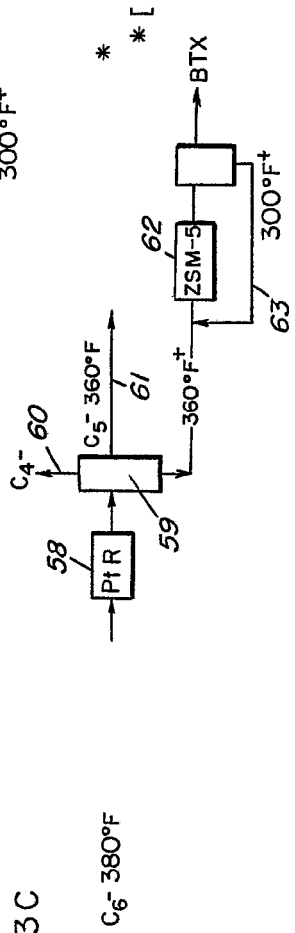
* [C_9^+]

Figure 3B



* []

Figure 3C



* [C_4^-]



UNIT 011

Figure 3A

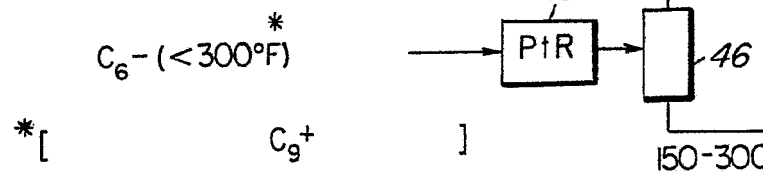


Figure 3B

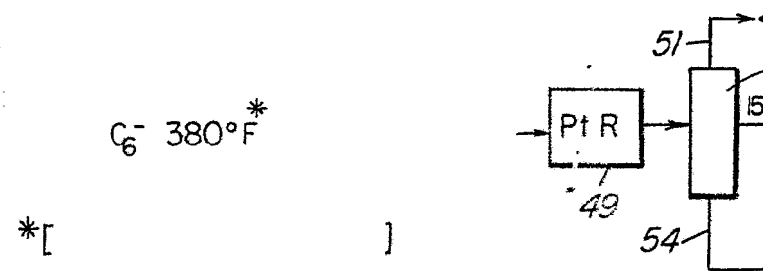


Figure 3C

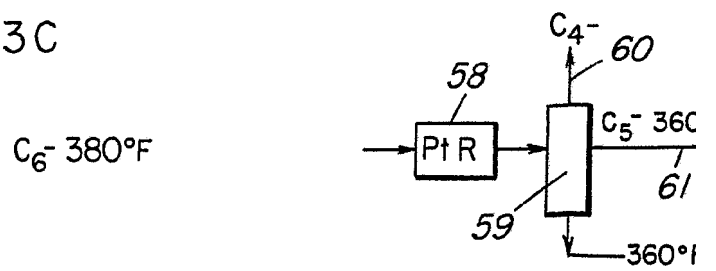
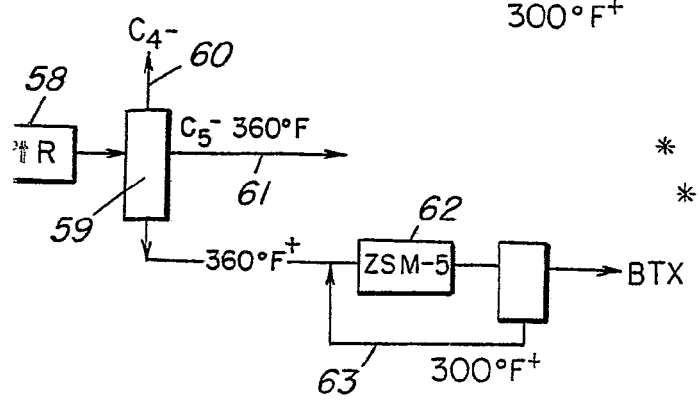
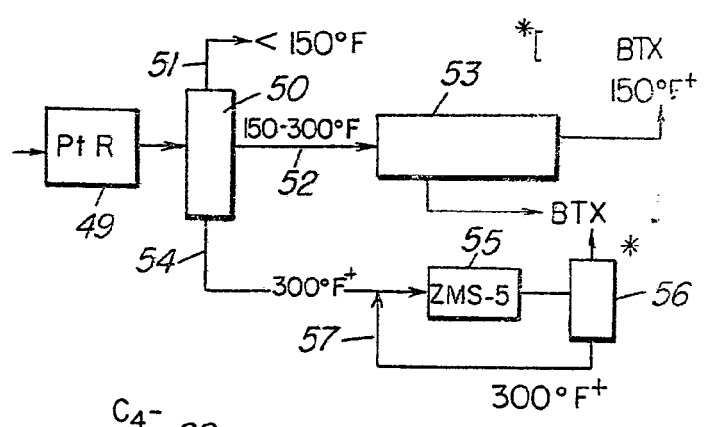
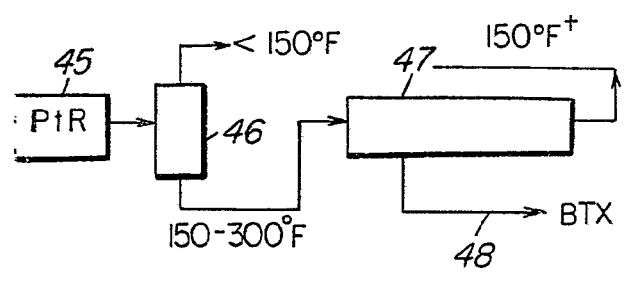


Figure 3A, 3B, 3C



Handwritten scribbles and a signature at the bottom right of the page.