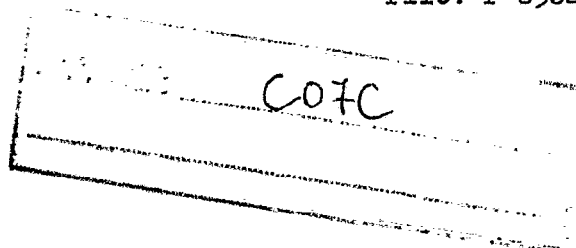




16 JUN 1975

P.- 60.586

File: F-8562



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MOBIL OIL CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva  
York 10017, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO MEJORADO PARA PRODUCIR HIDROCARBUROS  
AROMATICOS"

11-6-75

-1-



### Antecedentes del Invento

Hace mucho tiempo que se están produciendo compuestos alquil aromáticos a partir de fracciones de hidrocarburos relativamente ricas en tales materiales. Las primeras fuentes fueron líquidos provenientes de la coquificación y otros tipos de destilación de carbones. Más recientemente, estos productos han sido derivados de fracciones obtenidas por refinación del petróleo y otros hidrocarburos fósiles tales como esquistos y bitúmenes. Una fuente importante en los últimos años han sido las naftas líquidas aromáticas resultantes de un severo cracking térmico de gases y naftas para producir olefinas. Una mayor fuente actual es la nafta reformada preparada por el tratamiento de una nafta de petróleo sobre un catalizador que tiene una base de alúmina con uno o varios metales del grupo del platino dispersados sobre ella, solos o en mezcla con otros metales tales como renio.

Cualquiera fuera la manera de derivarlas, tales corrientes ricas en aromáticos generalmente se destilaban o se separaban de otra manera (por ejemplo, por extracción por solvente) para obtener los componentes deseados. También se ha sugerido concentrar los aromáticos por cracking hidrogenante. Véase al respecto la patente norteamericana de Mason Nº 3.037.930. La finalidad de estas prácticas anteriores y del presente invento están

16 JUN 1975

bien tipificadas por un producto de gran importancia en la actualidad y las técnicas para obtenerlo a los altos niveles de pureza requeridos. Se hace referencia al p-xileno, actualmente usado en cantidades enormes para fabricar ácido tereftálico destinado a ser reaccionado con polioles como el etilen glicol para hacer poliésteres.

La materia prima más importante para la fabricación de p-xileno es el reformado catalítico preparado mezclando el vapor de una nafta de petróleo con hidrógeno y poniendo la mezcla en contacto con un fuerte catalizador de hidrogenación/deshidrogenación como, por ejemplo, platino sobre un soporte moderadamente ácido como, por ejemplo, alúmina tratada con un halógeno a temperaturas que favorecen la deshidrogenación de naftenos en aromáticos, por ejemplo superiores a 454°C. Una reacción primaria es la deshidrogenación de naftenos (compuestos de anillos saturados como el ciclohexano y los ciclohexanos sustituidos con alquilos) en los correspondientes compuestos aromáticos. Otras reacciones comprenden la isomerización de ciclopentanos sustituidos en ciclohexanos que son entonces deshidrogenados en aromáticos, y la deshidrociclización de alifáticos en aromáticos. Una concentración ulterior de aromáticos se logra, en una reformación muy severa, por cracking hidrogenante de alifáticos en compuestos de punto de ebullición más bajo,



fáciles de eliminar por destilación. La relativa severidad de la reformación se mide convenientemente por el índice de octano de las naftas reformadas, una propiedad aproximadamente proporcional al grado de concentración de aromáticos en la nafta (por conversión de otros compuestos o cracking de otros compuestos para obtener productos más livianos que la nafta).

Para preparar aromáticos químicos, se prepara por destilación una fracción del reformado que contiene 6 átomos de carbono y compuestos más pesados ( $C_6^+$ ). Esta fracción es extraída con un solvente que es selectivo para aromáticos o para alifáticos para separar los dos tipos de compuestos. Esto resulta en una mezcla de compuestos aromáticos relativamente libres de alifáticos. Generalmente el fraccionamiento anterior a la extracción es tal que la fracción contenga aromáticos de 6 a 8 átomos de carbono, generalmente designada con BTX para indicar benceno, tolueno, xilenos, aunque la fracción contiene también etil benceno (EB).

Los líquidos obtenidos por un cracking térmico sumamente severo, por ejemplo cracking de nafta al vapor a alta temperatura, son también ricos en aromáticos y pueden usarse para preparar BTX de una manera análoga a la aplicada para el reformado. Tales líquidos, a veces llamados "gasolina de pirólisis", pueden ser hidrogenados



parcialmente para convertir diolefinas o para ser sometidas a otro tratamiento previo en el curso de la preparación de BTX.

5 Las fracciones aromáticas concentradas se obtienen también por un cracking severo sobre catalizadores como ZSM-5 (patentes Nº 3.756.942 y Nº 3.760.024 a nombre de Cattanach) y por conversión de metanol sobre SZM-5.

10 De una fracción de BTX pura, el benceno y el tolueno se separan fácilmente por destilación, dejando una fracción de  $C_8$  que contiene el p-xileno deseado. Una porción del etil benceno puede ser separada como tal de los otros aromáticos de  $C_8$ , pero los respectivos puntos de ebullición son tales que para una separación sustancialmente completa de etil benceno se requiere un "superfrac-

15 cionamiento" en instalaciones de destilación complicadas y costosas que involucran un elevado costo de operación. Si el etil benceno se elimina de manera sustancialmente completa, el p-xileno puede ser recuperado por cristalización fraccionada o sorbción selectiva sobre sorbentes

20 porosos, sólidos. La mezcla restante de o-xileno y m-xileno es sometida entonces a una isomerización y el isomerizado es reciclado a la etapa de separación de p-xileno con una nueva carga. Esto constituye un método cerrado, denominado en la presente "el circuito de separación-iso-

25 merización" o simplemente el "circuito". En algunos casos



el o-xileno es recuperado por destilación y vendido.

En la actualidad existen procedimientos que toleran considerables cantidades de etil benceno en la carga para el circuito. Esta tolerancia surge del uso de un catalizador de isomerización que convierte el etil benceno. El "octarrefinado" es un procedimiento de este tipo muy difundido en la actualidad. Emplea un catalizador de platino sobre sílice-alúmina que efectúa concomitantemente la isomerización de xilenos y la conversión de etil benceno en parte en xilenos y en parte en benceno y productos livianos, fáciles de separar por destilación en el circuito. Otro procedimiento específico que surte un efecto similar es conocido como "Isomar". Se ha comprobado que ciertas zeolitas de aluminosilicatos cristalinos son eficaces para la isomerización en condiciones específicas de xilenos que contienen etil benceno. Parece que éstas actúan por desproporcionamiento y desalquilización del etil benceno en benceno y alquil aromáticos de  $C_9^+$  (por ejemplo metil etil benceno o dietil benceno) también fáciles de separar por destilación. Estas técnicas están descritas en las solicitudes de patentes españolas N<sup>o</sup> 428.167 y 428.303, y en la solicitud de Patente de EE.UU. N<sup>o</sup> 397.195 presentada el 13 de Septiembre de 1973. Es típico de las zeolitas así aplicadas el material altamente versátil llamado ZSM-5, descrito y



reivindicado en las patentes norteamericanas Nº 3.702.886 y Nº 3.790.471.

5 La zeolita ZSM-5 ha sido descrita también como un material extraordinariamente eficaz para el tratamiento de materiales que contienen aromáticos del tipo de reformados livianos y de serie completa. Véanse las patentes norteamericanas Nº 3.767.568 y Nº 3.729.409. En este contexto, la zeolita ZSM-5 actúa para craquear parafinas de cadena recta y de una sola ramificación, con bajo índice de octano, y alquilar anillos aromáticos con los fragmentos craqueados. Aunque hay indicios de que se generan nuevos anillos aromáticos, el efecto principal es un índice de octano más alto debido al aumento del porcentaje en peso de compuestos aromáticos de alto índice de octano en el reformado liviano por el aumento del peso molecular del benceno y de otros aromáticos de bajo punto de ebullición.

10

15

Cabe observar que la zeolita beta es conocida como un catalizador para la conversión de aromáticos de  $C_9$  en aromáticos de  $C_8$ . Véase la patente norteamericana Nº 1.343.172. Esta y otras descripciones del uso de zeolitas cristalinas para tratar alquil aromáticos con el fin de preparar productos químicos (a diferencia del tratamiento de reformados para combustible de motores) emplean generalmente una mezcla aromática restringida co-

20

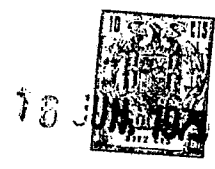
25



mo carga para el procedimiento catalizador con zeolita. Por ejemplo, la isomerización de xileno con zeolitas se realiza generalmente con un xileno único o una mezcla de xilenos, libre de etil benceno. Se ha demostrado que  
5 las zeolitas son catalizadores eficaces para la isomerización, transalquilización (incluyendo el desproporcionamiento), la alquilización y desalquilización de benceno y alquil bencenos.

10 Resumen del Invento

Se ha comprobado ahora que el tratamiento de reformados pesados, aquellos de los cuales el benceno y los componentes más livianos han sido sustancialmente eliminados por destilación o algo similar, sobre catalizadores tipificados por la zeolita ZSM-5, resulta en una  
15 conversión muy diferente de la efectuada con reformados livianos y de serie completa. En la sustancial ausencia de benceno de la carga, hay una neta disminución en el total de aromáticos, a diferencia del aumento neto en aromáticos cuando se tratan así los reformados livianos  
20 que contienen benceno. Parecería que está disminución neta se logra por reducción del peso molecular medio de los aromáticos. El número de anillos queda esencialmente constante y el porcentaje en peso del total atribuible a cadenas laterales sufre una importante disminu-  
25



ción, todo lo cual queda demostrado por los datos empí-  
ricos detallados en lo que sigue.

5 Dos componentes de la carga que se trataban  
en el pasado a un costo muy elevado, quedan eliminados  
por el presente procedimiento en un reactor catalítico  
simple de lecho fijo. Los hidrocarburos alifáticos de  
 $C_6^+$  en la carga bruta son sometidos a cracking hidrogenante,  
obteniéndose hidrocarburos de bajo punto de ebullición ( $C_5$  y más livianos) en el mismo recipiente que  
10 ajusta la concentración de alquil aromáticos. Por eso  
es innecesario someter la carga a una extracción selectiva  
por solvente con el fin de separar los aromáticos  
de los alifáticos, lo cual es la etapa individual más  
costosa en la actual práctica comercial.

15 Además, al mismo tiempo se elimina selectivamente  
el etil benceno de la fracción de  $C_8$  de la carga.  
Esta reducción en la concentración de etil benceno es sig-  
nificativa y se produce en parte por desalquilización  
de la cadena lateral y en parte por desproporcionamiento  
20 en benceno y alquil bencenos de  $C_9^+$  como, por ejemplo,  
etil tolueno y dietil benceno.

El invento se describe aquí detalladamente  
como un medio de tratar un reformado pesado del cual han  
sido eliminados el benceno y los componentes más livianos.  
25 Será inmediatamente evidente que la fuente de la carga



no tiene importancia y que la descripción detallada concierne a la carga preferida (por estar disponible actualmente en cantidades grandes). Otros materiales de carga de una composición similar provenientes de gasolina de pirólisis, Dripolene, del tratamiento de alifáticos o metanol sobre ZSM-5, etc., pueden tratarse de la misma manera.

Se verá que el invento proporciona un nuevo enfoque para la fabricación de sustancias químicas aromáticas. Es probable que encuentre la aplicación más ventajosa en plantas cuyo diseño es diferente del diseño común en la actualidad.

#### Descripción de los Dibujos

La figura 1 del dibujo adjunto es una representación diagramática de una planta para aplicar el invento de acuerdo con el mejor modo contemplado ahora. Cabe notar que el diagrama excluye dos unidades costosas y problemáticas, que se incorporaban en el pasado a las plantas para la recuperación de BTX o p-xileno de materiales de carga tales como el reformado. No hay extracción selectiva por solvente y no hay fraccionador de etil benceno. Además, el nivel bajo de etil benceno en el material así obtenido resulta en una separación más fácil y más

10 JUN 1975

económica del p-xileno deseado.

La figura 2 es una vista en sección y elevación de un reactor combinado, adaptado para aprovechar algunas propiedades singulares de los catalizadores útiles en la práctica del invento.

Como se muestra en la figura 1, el presente invento puede ser aplicado en una planta para la preparación de p-xileno a partir de reformados sin usar la columna de etil benceno y la extracción por solvente comúnmente usadas en las instalaciones comerciales actuales. Por otra parte debe notarse que el reactor de zeolita, característico del presente invento, podría, si así se desea, descargar en el mismo tren de separación requerido para el circuito de isomerización, con lo cual se simplificaría el diagrama y se reduciría la inversión de capital necesaria.

Una carga apropiada es suministrada por la tubería 10 a un fraccionador 11 que suministra la carga para el reactor catalítico. La nueva carga puede ser cualquier fracción de hidrocarburo rica en aromáticos como, por ejemplo, un reformado preparado tratando nafta de petróleo sobre un catalizador de reformaje de platino sobre alúmina. Preferentemente las condiciones de reformaje son suficientemente severas para que el reformado sea muy pobre en hidrocarburos parafínicos con punto de



ebullición del orden de los productos deseados del procedimiento completado.

5 El fraccionador 11 opera para sacar las parafinas livianas de la parte alta. Preferentemente la corriente en la parte alta que pasa por la tubería 12 contiene la mayor parte del benceno en la carga y puede contener una porción sustancial del tolueno. Una temperatura de fraccionamiento satisfactoria entre los productos salientes de la parte alta y los residuos está cerca de 10 110°C. En general, la fracción residual resultante debe contener menos de un 15% de no aromáticos.

15 Los residuos de la columna 11 se denominan correctamente reformado pesado y se transfieren por la tubería 13 a una columna de cracking hidrogenante con zeolita 14. La naturaleza del catalizador en la columna de cracking hidrogenante de zeolita y las condiciones operativas se discutirán en lo que sigue. La conversión que tiene lugar en la columna de cracking hidrogenante con zeolita 14 convierte sustancialmente todas las parafinas y los demás componentes no aromáticos en productos 20 livianos con punto de ebullición dentro de la gama del benceno o más bajo. En cierta medida tiene lugar una transposición de alquil aromáticos por desproporcionamiento y transalquilización. Además se convierte el etil 25 benceno en productos fáciles de separar de los xilenos

16 JUN 1975

deseados. La conversión elevada de etil benceno se efectúa por cracking hidrogenante de la cadena lateral etílica para dejar el benceno, por desproporcionamiento para obtener benceno y dietil benceno y por transalquilización del grupo etilo para hacer otros alquil aromáticos de  $C_9^+$ .

La reacción en la columna de cracking hidrogenante con zeolita 14 se lleva a cabo bajo presión de hidrógeno agregando hidrógeno por la tubería 15 para mezclarlo con el reformado pesado antes de entrar en el reactor.

El efluente del reactor 14 es mezclado en la tubería 16 con una mezcla de hidrógeno y xilenos obtenidos por la isomerización de xileno 17. El isomerizador es suministrado por la tubería 18 para ser mezclado con el efluente del reactor 14. La mezcla de los dos efluentes es enfriada en el intercambiador térmico 19 y pasa a un separador de alta presión 20, donde el hidrógeno gaseoso es separado de los hidrocarburos líquidos. El hidrógeno gaseoso pasa por la tubería 21 para ser reciclado en el procedimiento y/o para eliminar gases livianos producidos mientras que los hidrocarburos líquidos son transferidos por la tubería 22 a una columna de benceno 23, de la cual el benceno y los materiales más livianos pasan por la parte alta por la tubería 24. Los residuos



de la columna 23 pasan por la tubería 25 a una columna de tolueno 26, de la cual el tolueno es llevado en la parte alta por la tubería 27.

5 Los residuos de la columna de tolueno 26 pasan por la tubería 28 a una columna de xileno 29, de la cual la fracción de  $C_8$  con bajo contenido de etil benceno es sacada de la parte alta y llevada por la tubería 30 a la etapa de separación de xileno 31. La separación de xileno puede ser de cualquier tipo apropiado para la separación de los xilenos deseados. Por ejemplo, el p-xileno puede ser separado por cristalización fraccionada o por sorbción selectiva con zeolita para obtener una corriente de p-xileno evacuada por la tubería 32. El contenido bajo de etil benceno ayuda a facilitar la separación de p-xileno. Los aromáticos de  $C_8$  restantes son transferidos por la tubería 33 al reactor de isomerización de xileno 17 después de haber sido mezclados con hidrógeno de la tubería 21. El producto de la isomerización de xileno pasa por la tubería 18 para completar el circuito, siendo mezclado con el material que sale de la columna de cracking hidrogenante con zeolita 14, como se ha descrito.

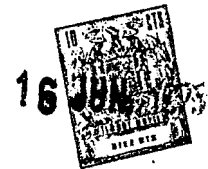
10

15

20

Volviendo ahora a la columna de xileno 29, los residuos de este fraccionador, constituidos por aromáticos de  $C_9$  y aromáticos más pesados, pasan por la tubería

25



34 a un separador 35. Los aromáticos de  $C_{10}$  y más pesados son sacados en forma de una corriente de residuos del separador 35 y transferidos al almacén de productos o llevados a una etapa de tratamiento ulterior por la tubería 36. Los aromáticos de  $C_{10}^+$  son útiles como solventes pesados, gasolina y como fuente de material para fabricar hidrocarburos aromáticos más livianos.

Como se mostrará más abajo, la operación de la columna de cracking hidrogenante con zeolita 14 mejora si se agrega a la carga para esta reacción tolueno, aromáticos de  $C_9$  o ambos. Preferentemente los aromáticos de  $C_9$  sacados de la parte alta del separador 35 son reciclados a la carga de la columna de cracking hidrogenante por la tubería 37. Una porción o todos los aromáticos de  $C_9$  pueden pasar al almacén de productos o ser llevados a otras etapas de tratamiento por la tubería 38. De una manera similar, el tolueno sacado de la parte alta de la columna 26 puede pasarse al almacén de productos o llevarse por la tubería 39 a otra etapa de tratamiento. Preferentemente, al menos una porción del tolueno es reciclada por la tubería 40 a la carga para la columna de cracking hidrogenante con zeolita 14.

El catalizador utilizado en esta operación es eficaz para otras conversiones de alquil aromáticos en la presencia de hidrógeno. Un reactor de varios lechos para tratar distintas porciones del espectro de alquil aromáticos se muestra en la Figura 2. Este reactor,

10 JUN 1975

rodeado por una envoltura bajo presión 41 adecuada, está provisto de 4 lechos catalíticos separados, indicados con 42, 43, 44 y 45, respectivamente. Estos catalizadores pueden ser de composición diferente, pero son preferente-  
5 mente los catalizadores que se discutirán en lo que sigue para la conversión de reformados pesados y otras cargas de hidrocarburos ricos en aromáticos.

A temperaturas de aproximadamente 482°C, el catalizador desalquilizará los alquil aromáticos pesados.  
10 Se aprovecha esta propiedad introduciendo alquil aromáticos de  $C_{10}^+$  conjuntamente con el hidrógeno por la entrada 46 para hacerlos pasar hacia abajo por el lecho 42 que se mantiene a 482°C. El efluente del lecho 42 está constituido por alquil aromáticos más livianos y para-  
15 finas livianas producidas por cracking de las cadenas laterales. Se mezcla con tolueno y aromáticos de  $C_9$  que entran por la entrada 47 y se hace pasar por el catalizador mantenido a una temperatura comprendida entre 426 y  
20 454°C en el lecho 43. Las reacciones de transalquilización tienen lugar en este lecho para producir aún más toluenos y el efluente es mezclado con una carga como, por ejemplo, un reformado pesado que se admite en 48 y se hace pasar por el lecho 44 mantenido a una temperatura de aproximadamente 389°C para ser sometido al mismo tipo  
25 de reacción que tiene lugar en la columna de cracking hi-



drogenante con zeolita 14 de acuerdo con la figura 1.

Una mezcla de xilenos para isomerización es admitida por la tubería 49 para ser mezclada con el efluente del lecho 44. La mezcla pasa por otro lecho 45 del catalizador mantenido a 260°C para actividad de isomerización. Los productos mixtos de las reacciones son evacuados por la tubería 50 para pasar por un tren de recuperación de productos similar al ilustrado en el circuito de xileno representado en la figura 1. Efectivamente, los lechos 44 y 45 constituyen una combinación entre una columna de cracking hidrogenante con zeolita 14 y un reactor de isomerización de xileno 17, ilustrado separadamente en la figura 1.

El catalizador utilizado en el presente invento es una zeolita de aluminosilicato cristalino con una relación alta entre sílice y alúmina, superior a 5 y preferentemente superior a 30. Los catalizadores operativos contienen zeolita de tipo ZSM-5 (incluyendo la zeolita ZSM-11) y zeolitas ZSM-12, ZSM-21 y beta.

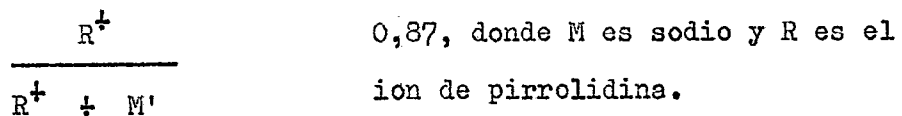
La zeolita ZSM-5 y algunas de sus propiedades singulares en la conversión de hidrocarburos están descritas en las patentes norteamericanas Nº 3.702.886 y Nº 3.790.421. La zeolita ZSM-11, considerada aquí como miembro del grupo denominado "tipo ZSM-5" está descrita en la patente norteamericana Nº 3.709.979. La zeolita



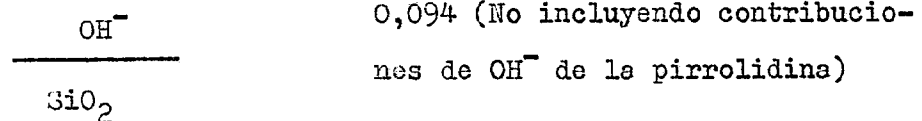
ZSM-12 se describe en la solicitud de patente de EE.UU. Nº 125.749 presentada el 18 de Marzo de 1971 cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

5 La zeolita ZSM-21 sintética se obtiene típicamente como sigue: Se preparó una primera solución que contiene 3,3 g de aluminato sódico (41,8%  $Al_2O_3$ , 31,6%  $Na_2O$  y 24,9%  $H_2O$ ), 87,0 g  $H_2O$  y 0,34 g NaOH (solución con agua al 50%). El material orgánico, pirrolidina, se  
10 agregó a la primera solución en una cantidad de 18,2 g para formar una segunda solución. Luego se agregaron 82,4 g de sílice coloidal (29,5%  $SiO_2$  y 70,5%  $H_2O$ ) a la segunda solución y se mezclaron hasta formar un gel homogéneo. Este gel contenía los siguientes componentes en relaciones molares.

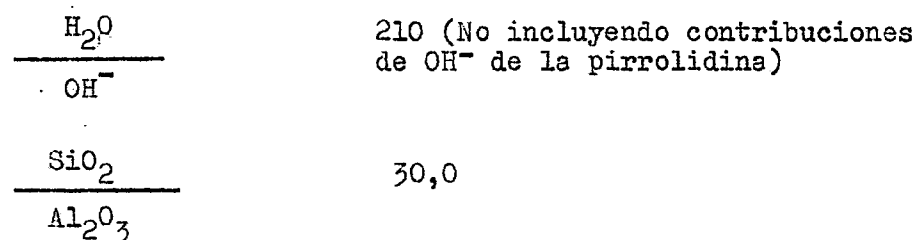
15



20



25





La mezcla se mantuvo a 276°C durante 17 días y durante este tiempo se completó la cristalización. Los cristales producidos se filtraron de la solución y se lavaron con agua durante aproximadamente 16 horas sobre una línea de lavado continuo.

El análisis con rayos X del producto cristalino demostró que los cristales tenían las características de difracción consignadas en la Tabla I.

Tabla I

	<u>d (Å)</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>
10	9,5 ± 0,30	Muy fuerte
	7,0 ± 0,20	Mediano
	6,6 ± 0,10	Mediano
	5,8 ± 0,10	Débil
15	4,95 ± 0,10	Débil
	3,98 ± 0,07	Fuerte
	3,80 ± 0,07	Fuerte
	3,53 ± 0,06	Muy fuerte
	3,47 ± 0,05	Muy fuerte
20	3,13 ± 0,05	Débil
	2,92 ± 0,05	Débil

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

25



	<u>Composición</u>	<u>% en peso</u>	<u>Relación molar en base a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>
	N	1,87	-
	Na	0,25	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,15	1,0
5	SiO <sub>2</sub>	90,7	29,9
	N <sub>2</sub> O	-	1,54
	Na <sub>2</sub> O	-	0,11
	H <sub>2</sub> 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 m<sup>2</sup>/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 315°C y se mantuvo a esta temperatura hasta cesar la evolución de gases nitrógenados básicos. Entonces la zeolita se enfrió y se efectuó el ensayo de sorbción a 12 mm para agua y 20 mm  
25 para hidrocarburos.



La zeolita ZSM-21 es el objeto de la solicitud pendiente de EE.UU. Nº 358.192 presentada el 7 de Mayo de 1973.

5 La zeolita beta está descrita en la patente norteamericana Nº 3.308.069.

10 Estos catalizadores se caracterizan por su estabilidad extraordinariamente alta y su excepcional selectividad en las reacciones de hidrocarburos en general y en las reacciones de hidrocarburos aromáticos en particular.

15 El catalizador de zeolita específicamente seleccionado se coloca por regla general en una matriz para obtener nódulos físicamente estables. Una combinación apropiada está constituida por 65% en peso de la zeolita en 35% en peso de una matriz de alúmina relativamente inactiva. El catalizador utiliza un componente de hidrogenación, preferentemente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica.

20 El metal de hidrogenación puede ser cualquiera de los varios componentes de hidrogenación/deshidrogenación conocidos en la técnica. Cuando se elige un metal de hidrogenación, deben tenerse en cuenta las condiciones de reacción contempladas. Así, por ejemplo, el platino puede utilizarse si han de usarse temperaturas  
25 de reacción superiores a 454°C. A temperaturas más bajas,



5 el equilibrio termodinámico tiende a una mayor hidrogenación del anillo aromático a medida que se reduce la temperatura. Puesto que el platino es un fuerte catalizador para la hidrogenación, destruye los aromáticos a las temperaturas más bajas. En general, para el presente invento se desean temperaturas considerablemente más bajas. Por ende se prefiere un componente de hidrogenación menos activo. El componente de hidrogenación preferido es níquel. A las temperaturas más altas se prefieren las zeolitas de relaciones sumamente altas de sílice/alúmina. Por ejemplo, la  
10 zeolita ZSM-5 de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3000$  y más es muy estable a temperaturas elevadas.

El metal puede ser incorporado al catalizador de cualquier manera deseada, por ejemplo por intercambio catiónico, impregnación, etc. No es esencial que el níquel  
15 u otro metal esté propiamente en los cristallitos de zeolita. Sin embargo, el metal debería estar muy cerca de la porción de zeolita y preferentemente está dentro del mismo nódulo compuesto de zeolita y matriz. De todo modo, la  
20 zeolita debe ser intercambiada para reducir drásticamente el contenido de metales alcalinos, preferentemente muy por debajo de 1% en peso, antes o después, o antes y después, de la incorporación a una matriz. Muchos metales y no metales son apropiados, como es sabido en la técnica de  
25 fabricar catalizadores de zeolita.

10 JUN 1975

Un catalizador muy satisfactorio está constituido por 65% en peso de NiH ZSM-5 combinada con 35% en peso de matriz de alúmina. Se prepara por intercambio catiónico de la zeolita ZSM-5 con amoníaco y acetato de níquel y por  
5 calcinación de la zeolita antes de su incorporación a la matriz. El catalizador específicamente usado para obtener los datos experimentales que se detallan en lo que sigue era de este tipo. El catalizador compuesto final estaba constituido por partículas comprendidas entre malla 30 y 60  
10 y contenía un 0,68% en peso de níquel y 0,05% en peso de sodio. La zeolita ZSM-5 específicamente utilizada tenía una relación de sílice/alúmina de 70.

Las condiciones de reacción en las cuales se pone en práctica el presente invento pueden variar con distintos materiales de carga y con diferencias en la gama deseada de productos. Como se indica arriba, la temperatura elegida debe estar relacionada con la naturaleza del componente de hidrogenación y puede estar comprendida entre  
15 aproximadamente 260 y 537°C. La reacción se lleva a cabo ventajosamente a una presión comprendida entre aproximadamente 7 y aproximadamente 60 kg/cm<sup>2</sup> (100 y 600 lbs/pulg.<sup>2</sup>)  
20 y con una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 1 a 6. Las velocidades espaciales (VEHP) pueden variar entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15 pesos unitarios de carga de hidrocarburo por peso de catalizador de  
25



zeolita (excluyendo la matriz) por hora. Para mejor conveniencia en la medición, los resultados experimentales detallados más abajo se dan en términos de una velocidad espacial horaria de líquido en base al volumen del reactor llenado con catalizador. Se apreciará que la velocidad espacial horaria de líquido es una buena medida comparativa cuando se usa el mismo catalizador, pero puede ser relativamente indefinida cuando la velocidad espacial está relacionada con un componente activo en un catalizador compuesto, cuyo componente de matriz puede variar ampliamente, digamos entre un 20 y 95%.

En general, las temperaturas en la parte alta de la gama estipulada tienden a aumentar el rendimiento de benceno por desalquilización de los alquil aromáticos. La velocidad de la reacción aumenta en virtud de las temperaturas más altas, permitiendo una velocidad espacial más alta y una mejor conversión de las moléculas de parafina muy ramificadas y grandes. Puesto que la reacción tiene la finalidad de convertir compuestos alifáticos en materiales de bajo punto de ebullición, fáciles de separar, la temperatura debería ser suficientemente alta para convertir sustancialmente todos los alifáticos, pero suficientemente baja para evitar una desalquilización excesiva y el desproporcionamiento de los alquil aromáticos deseados. En general, se prefiere operar a 371°C con zeolita ácida



16 JUN 1975

níquel.

5                   Bajo estas condiciones preferidas, hay poca o  
ninguna formación de aromáticos con un sustituyente de pro-  
pilo. Esta característica de la presente reacción conducida  
sobre un reformado pesado es muy diferente del tipo de pro-  
ducto obtenido por tratamiento de reformados livianos y de  
serie completa como se describe en las Patentes N<sup>o</sup> 3.757.568  
y N<sup>o</sup> 3.729.409. nombradas arriba. Esta característica de la  
reacción es particularmente importante en relación con  
10 los materiales de C<sub>9</sub><sup>+</sup> destinados a ser usados como solven-  
tes pesados. Cuando se producen solventes pesados por des-  
tilación y extracción de reformados livianos o de reforma-  
dos de serie completa tratados sobre ZSM-5, los mismos con-  
tendrán cantidades sustanciales de cadenas laterales de  
15 C<sub>3</sub>. Cadenas laterales de tal longitud no se hallan en can-  
tidades apreciables en los solventes pesados producidos  
de acuerdo con el presente invento.

20                   Puesto que la destrucción de compuestos alifá-  
ticos pesados y la conversión de etil benceno se efectúa  
por cracking hidrogenante, es esencial que la mezcla de  
reacción contenga hidrógeno. El hidrógeno debe estar pre-  
sente en la zona de reacción en una cantidad suficiente  
como para suprimir el envejecimiento del catalizador y pa-  
ra proporcionar los requerimientos químicos del cracking  
25 hidrogenante.



16 JUN. 1975

Un factor crítico del presente invento es la naturaleza del material de carga utilizado para obtener los resultados descritos en términos generales arriba e ilustrados más abajo mediante datos experimentales. La corriente entrante es una fracción de hidrocarburos ricos en aromáticos y pobres en componentes no aromáticos. No debe contener componentes por debajo del punto de ebullición del benceno y preferentemente está en gran medida libre de benceno. Este material de carga crítico se prepara ventajosamente por fraccionamiento en un material rico en aromáticos resultando en una fracción pesada que contiene menos de un 15% en peso de compuestos alifáticos. Típicamente, tales materiales son obtenidos por un severo tratamiento de materiales de carga de hidrocarburos, por ejemplo, por un severo reformaje para convertir sustancialmente todos los naftenos en aromáticos, para deshidrociclicizar una porción mayor de compuestos alifáticos de  $C_6^+$  y para efectuar el cracking hidrogenante de una porción sustancial de los compuestos alifáticos restantes. Una escala conveniente para medir la severidad de la reformación es el índice de octano de la porción con punto de ebullición de la gasolina. En general se prefiere utilizar un producto de nafta de petróleo reformado sobre catalizadores de platino en condiciones tales que la fracción de  $C_5^+$  del reformado tenga un Índice de Octano de Investigación



(Research Octane Number), sin aditivo antidetonante de plomo alquílico superior a 90. Se obtienen también materiales apropiados por un severo cracking al vapor de naftas e hidrocarburos más livianos para hacer olefinas. El producto líquido de tal cracking térmico severo puede ser hidrogenado parcialmente para eliminar las diolefinas antes del fraccionamiento a fin de preparar un material de carga para el presente invento.

Similarmente, un tratamiento severo de olefinas livianas y parafinas sobre catalizadores como ZSM-5 producirá corrientes ricas en aromáticos. ZSM-5 es capaz de convertir compuestos oxigenados como, por ejemplo, alcoholes y éteres, en hidrocarburos aromáticos en condiciones severas de temperatura y presión.

La característica de los materiales de carga no es su procedencia, sino más bien su composición química como se describió arriba.

#### Ejemplo 1

20

Se llevó a cabo una serie de experimentos sobre un catalizador que contenía un 65% en peso de NiH ZSM-5 descrita arriba en forma de un material extruído de 1,59 mm (1/16 pulg.). Las condiciones, salvo la temperatura, se mantuvieron constantes con una presión manométrica de

25



28 kg/cm<sup>2</sup> (400 lbs/pulg.<sup>2</sup>), una velocidad espacial horaria  
de líquido (VEHL) de 2,5 y una relación molar de H<sub>2</sub>/HC  
de 2,0. La carga era el extremo pesado de un reformado  
(fraccionado por arriba de 110°C obtenido por la reforma-  
5 ción de nafta de C<sub>6</sub>- 165°C) a una presión manométrica de  
17 kg/cm<sup>2</sup> (250 lbs/pulg.<sup>2</sup>) con un catalizador de platino  
sobre alúmina, con una severidad suficiente como para pro-  
ducir un reformado de C<sub>5</sub><sup>+</sup> con un Índice de Octano de In-  
vestigación igual a 103 con 3 cm<sup>3</sup> de plomo tetraetilo.  
10 Los resultados de los ensayos a distintas temperaturas se  
detallan en la Tabla II.

La distribución de los aromáticos de C<sub>8</sub> en  
la carga y los productos se detallan en la Tabla III.

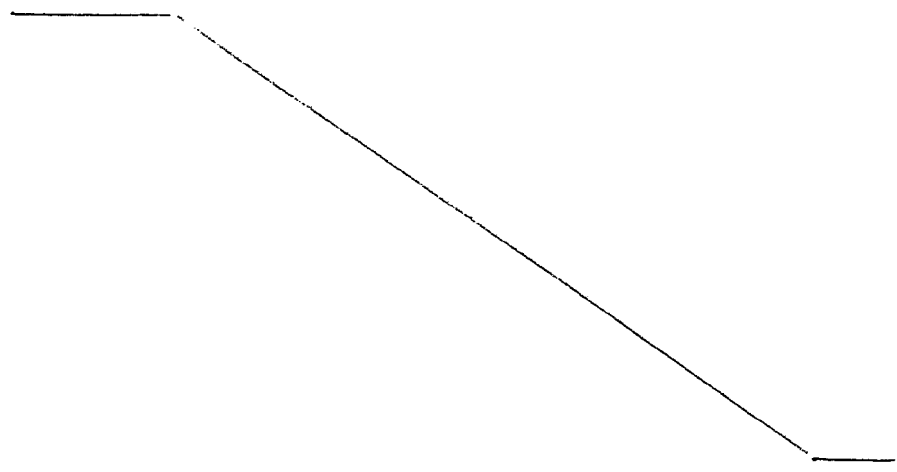




Tabla II

## CONVERSION DE REFORMADO PESADO EN MATERIAL AROMATICO

## CARGA A

	<u>Carga</u>	<u>Producto</u>		
Temperatura de entrada, °C	-	315	371	426
<u>Composición, % en peso Carga</u>				
H <sub>2</sub>	-	-0,10	-0,22	-0,62
C <sub>1</sub>	-	0,01	0,08	0,84
C <sub>2</sub>	-	0,17	1,11	3,68
C <sub>3</sub>	-	1,71	3,64	5,84
C <sub>4,s</sub>	-	1,02	1,29	0,95
C <sub>5,s</sub>	-	0,48	0,49	0,15
iso-Hexanos	0,00	0,17	0,09	0,00
n-Hexanos	0,00	0,04	0,01	0,00
Naftenos C <sub>6</sub>	0,00	0,03	0,00	0,00
iso-Heptanos	0,00	0,03	0,00	0,00
n-Heptanos	0,00	0,00	0,00	0,00
Naftenos C <sub>7</sub>	0,00	0,02	0,00	0,00
iso-Octanos	1,87	0,80	0,16	0,02
n-Octano	0,60	0,00	0,00	0,00
Naftenos C <sub>8</sub>	0,20	0,13	0,03	0,01
No aromáticos C <sub>9+</sub>	0,53	0,19	0,12	0,03
Benceno	0,00	2,60	5,30	8,60
Tolueno	21,60	23,20	27,10	31,10
Etil benceno	6,50	4,30	2,10	0,80
Xilenos	32,60	33,70	33,30	32,00
Aromáticos C <sub>9+</sub>	38,10	31,50	25,40	16,60
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

16 JUN 1972

TABLA II  
 CONVERSION DE REFORMADO PESADO EN  
 MATERIAL AROMATICO  
 CARGA A

	CARGA	PRODUCTO		
		315	371	426
<u>Totales, % en peso</u> <u>Carga</u>				
BTX	54,2	59,50	65,70	71,70
Anillos aromáticos	70,0	70,00	70,20	69,60
Cadenas laterales aromáticas	26,0	25,30	23,00	19,50
No aromáticos C <sub>6</sub> +	3,2	1,41	0,41	0,06
Consumo H <sub>2</sub> , SCFB	-	55	130	350

TABLA III  
 DISTRIBUCION DE AROMATICOS C<sub>8</sub>  
 CARGA A

	CARGA	PRODUCTO		
		315	371	426
Temperatura de entrada, °C	-	315	371	426
<u>Isómero C<sub>8</sub>, % en peso</u>				
Etil benceno	16,6	11,3	5,9	2,4
p-xileno	19,9	22,0	23,2	23,6
m-xileno	43,3	47,2	49,4	50,8
o-xileno	20,2	19,5	21,5	23,2
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>



Ejemplo 2

Otras comparaciones referentes al tratamiento de reformados pesados sobre el mismo catalizador utilizado en el Ejemplo 1, se detallan en la Tabla IV. Con la excepción de la temperatura, las demás condiciones se mantuvieron a los siguientes valores: presión manométrica 29,7 kg/cm<sup>2</sup> (425 lbs/pulg.<sup>2</sup>), velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) 1,5 y relación molar H<sub>2</sub>/HC 4,0. La carga era el extremo pesado de un reformado (fraccionado a una temperatura superior a 110°C (230°F) obtenido reformando una nafta de C<sub>6</sub> (129°C) a una presión manométrica de 17 kg/cm<sup>2</sup> (250 lbs/pulg.<sup>2</sup>) sobre un catalizador de platino sobre alúmina con una severidad suficiente para producir un reformado de C<sub>5</sub><sup>+</sup> con un índice de octano, método Research igual a 100 con 3 cm<sup>3</sup> de tetraetil plomo (T.E.L.).

La distribución de los aromáticos C<sub>8</sub> en la carga y en los productos se detalla en la Tabla V.

16 JUN 1975

TABLA IV  
 CONVERSION DE REFORMADO PESADO EN  
 MATERIAL AROMATICO  
 CARGA B

	CARGA	PRODUCTO		
Temperatura de entrada, °C	-	343	371	398
Composición, % en peso Carga				
H <sub>2</sub>	-	-0,14	-0,27	-0,44
C <sub>1</sub>	-	0,07	0,17	0,41
C <sub>2</sub>	-	0,25	0,82	1,50
C <sub>3</sub>	-	3,30	5,40	5,86
C <sub>4,s</sub>	-	2,14	2,41	2,04
C <sub>5,s</sub>	-	1,04	0,97	0,68
iso-Hexano	0,07	0,26	0,15	0,06
n-Hexano	0,05	0,02	0,01	0,00
Naftenos C <sub>6</sub>	0,00	0,03	0,00	0,00
iso-Heptanos	0,21	0,05	0,03	0,00
n-Heptano	0,17	0,00	0,00	0,00
Naftenos C <sub>7</sub>	0,13	0,09	0,07	0,05
iso-Octano	4,72	1,08	0,31	0,11
n-Octano	2,15	0,00	0,00	0,00
Naftenos C <sub>8</sub>	0,50	0,19	0,13	0,07
No Aromáticos C <sub>9+</sub>	80	0,22	0,10	0,06
Benceno	0,10	4,80	6,50	7,60
Tolueno	29,90	28,10	31,40	33,00
Etil Benceno	8,70	2,50	1,50	1,00
Xileno	47,50	41,00	38,20	36,50
Aromáticos C <sub>9+</sub>	5,00	15,00	12,10	11,50
	100,00	100,00	100,00	100,00



TABLA IV  
 CONVERSION DE REFORMADO PESADO EN  
 MATERIAL AROMATICO

	<u>CARGA B</u>			
	<u>CARGA</u>	<u>PRODUCTO</u>		
		343	371	398
<u>Totales, % en peso Carga</u>				
BTX	77,50	73,90	76,10	77,10
Anillos aromáticos	70,00	70,00	70,00	70,40
Cadenas laterales aromáticas	21,20	21,40	19,70	19,20
No aromáticos C <sub>6</sub> +	8,80	1,94	0,80	0,35
Consumo de H <sub>2</sub> ,SCFB	-	80	150	250

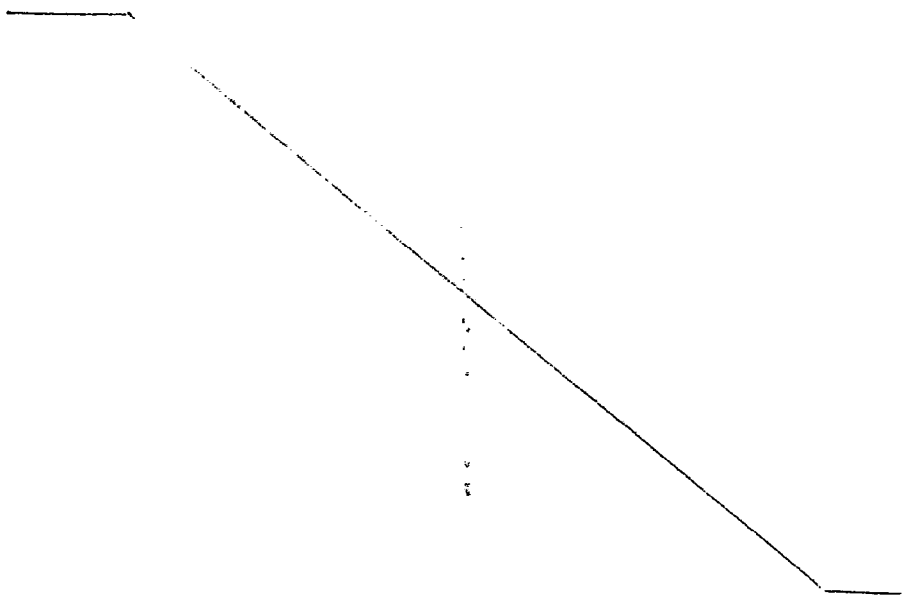
TABLA V  
 DISTRIBUCION DE AROMATICOS C<sub>8</sub>  
CARGA B

	<u>CARGA</u>	<u>PRODUCTO</u>		
	<u>% en peso</u>	<u>% en peso</u>		
Temperatura de entrada, 2C	-	343	371	398
<u>Isómero C<sub>8</sub>, % en peso</u>				
Etil benceno	15,5	5,7	3,8	2,7
p-Xileno	20,1	23,2	23,7	23,7
m-Xileno	43,2	49,7	50,4	50,7
o-Xileno	21,2	21,4	22,1	22,9
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>



### Ejemplo 3

5 Como se ha recalcado arriba, la cantidad de aromá-  
ticos de  $C_9^+$  en la carga tiene un efecto dramático sobre la  
operación. Se hicieron ensayos comparativos sobre materia-  
les de carga con distintos niveles de aromáticos de  $C_9^+$   
bajo una presión manométrica de  $28 \text{ kg/cm}^2$  ( $400 \text{ lbs/pulg.}^2$ )  
y con una relación molar  $H_2/HC$  de 2,0. Las demás condicio-  
nes de la reacción se detallan en la Tabla VI que indica  
10 los resultados obtenidos.

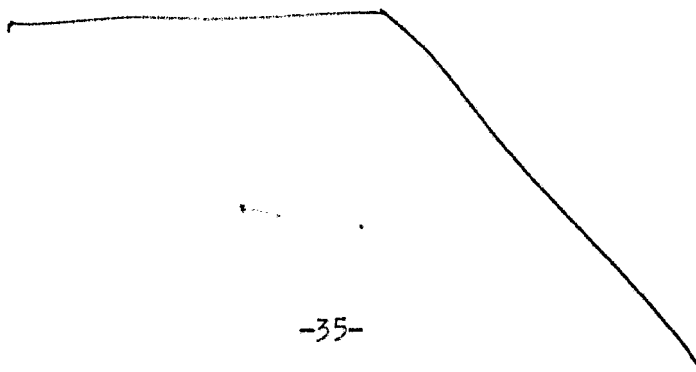


13 JUN 1975

TABLA VI  
EFEECTO DE AROMATICOS DE C<sub>9</sub>

Carga	<u>A</u>	<u>C</u>	<u>B</u>
<u>Composición de la carga,</u> <u>% en peso</u>			
Aromáticos C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	36,1	15,0	5,0
No aromáticos C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	3,2	6,6	8,8
<u>Condiciones del procedimiento</u>			
Temperatura media, °C	383	379	379
VEHL, vol/vol/hr	1,5	1,0	1,0
<u>Resultados</u>			
Conversión de no-aromáticos			
C <sub>6</sub> <sup>+</sup> , % en peso	93,7	95,4	94,2
Pérdida de xileno, % en peso	1,5	17,8	22,7

NOTA: La Carga A era la fracción de 110°C<sup>+</sup> del producto del reformaje al platino de una nafta de C<sub>6</sub> (166°C). La Carga B era una fracción pesada similar obtenida reformando una nafta de C<sub>6</sub> (129°C). La Carga C era una mezcla de A y B.



16 JUN 1975

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 17 de Junio de 1974, con el Nº 479.930, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

#### REIVINDICACIONES

10

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:

15

1ª.- Un método mejorado para producir hidrocarburos aromáticos a partir de una carga de hidrocarburos rica en tales hidrocarburos aromáticos y pobre en hidrocarburos alifáticos con punto de ebullición superior a 104°C mediante una conversión en condiciones severas, caracterizado por comprender someter dicha carga a condiciones de destilación de temperatura y presión tales que por lo menos una porción del contenido de benceno de dicha fracción sea separada en forma de vapor de una fracción alquil aromática que contiene la mayor parte de los aromáticos de C<sub>8</sub> en dicha carga y poner dicha fracción alquil

20

25

11-6-75

aromática, en presencia de hidrógeno, en contacto con una zeolita de aluminosilicato caracterizado por una relación de sílice/alúmina de al menos 30, en combinación con un componente de hidrogenación/ deshidrogenación a una temperatura comprendida entre 260 y 537°C, aproximadamente, a una presión comprendida entre aproximadamente 7 y aproximadamente 42 kg/cm<sup>2</sup>, una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 1 a 6 y una velocidad espacial horaria de peso comprendida entre 0,5 y 15.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en donde la carga es un reformado, gasolina de pirólisis u otra mezcla de hidrocarburos rica en aromáticos y que contiene menos de un 15% en peso, aproximadamente, de no aromáticos en su fracción con punto de ebullición superior a 104°C.

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en donde la zeolita es zeolita de tipo ZSM-5, zeolita ZSM-12, zeolita ZSM-21 o zeolita beta.

4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que dicha carga de hidrocarburos, rica en hidrocarburos aromáticos, es un reformado preparado por una reformación severa de una nafta de petróleo en mezcla con hidrógeno sobre un catalizador de platino sobre alúmina.

22 SET. 1975

5

5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que el catalizador puesto en contacto con dicha fracción de alquil aromáticos es la forma de níquel e hidrógeno de la zeolita ZSM-5.

6ª.- Un método mejorado para producir hidrocarburos aromáticos.

10

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

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

Madrid, 22 SET. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu

Por el autor.

5-9-75  
VGD.



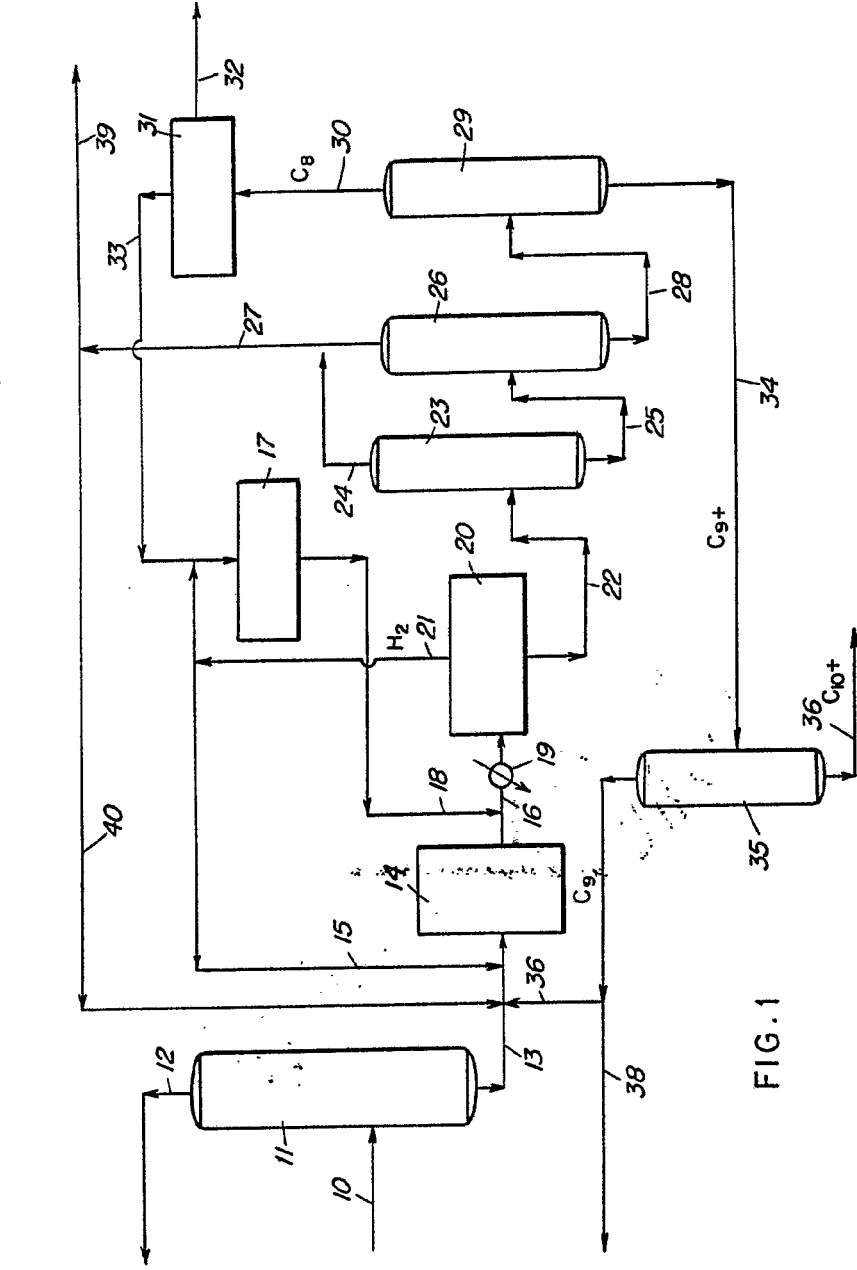


FIG. 1

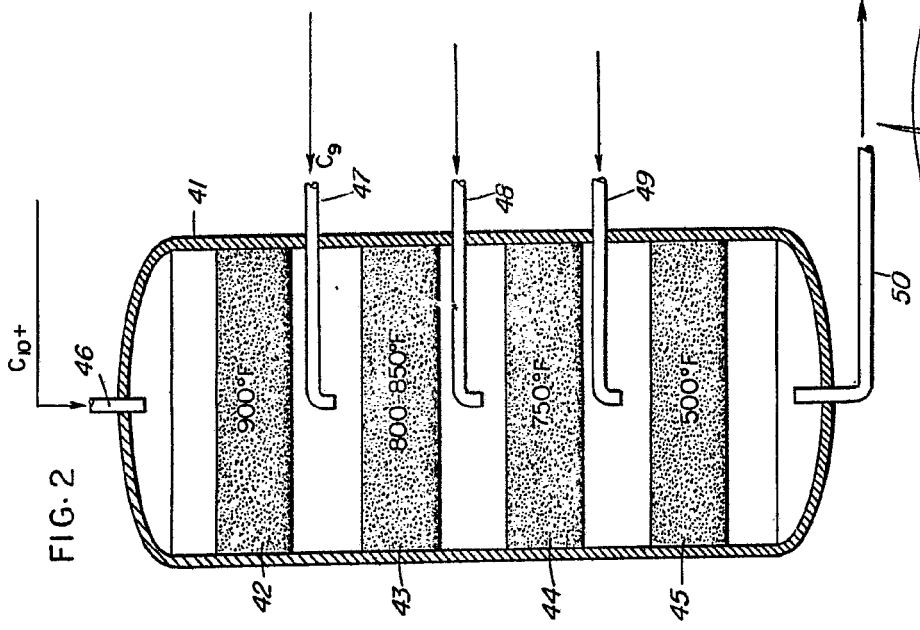
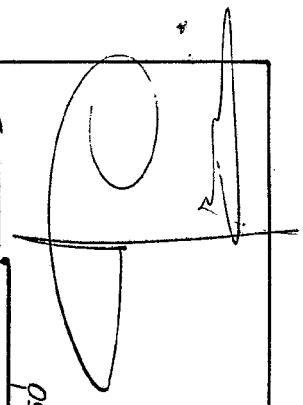


FIG. 2



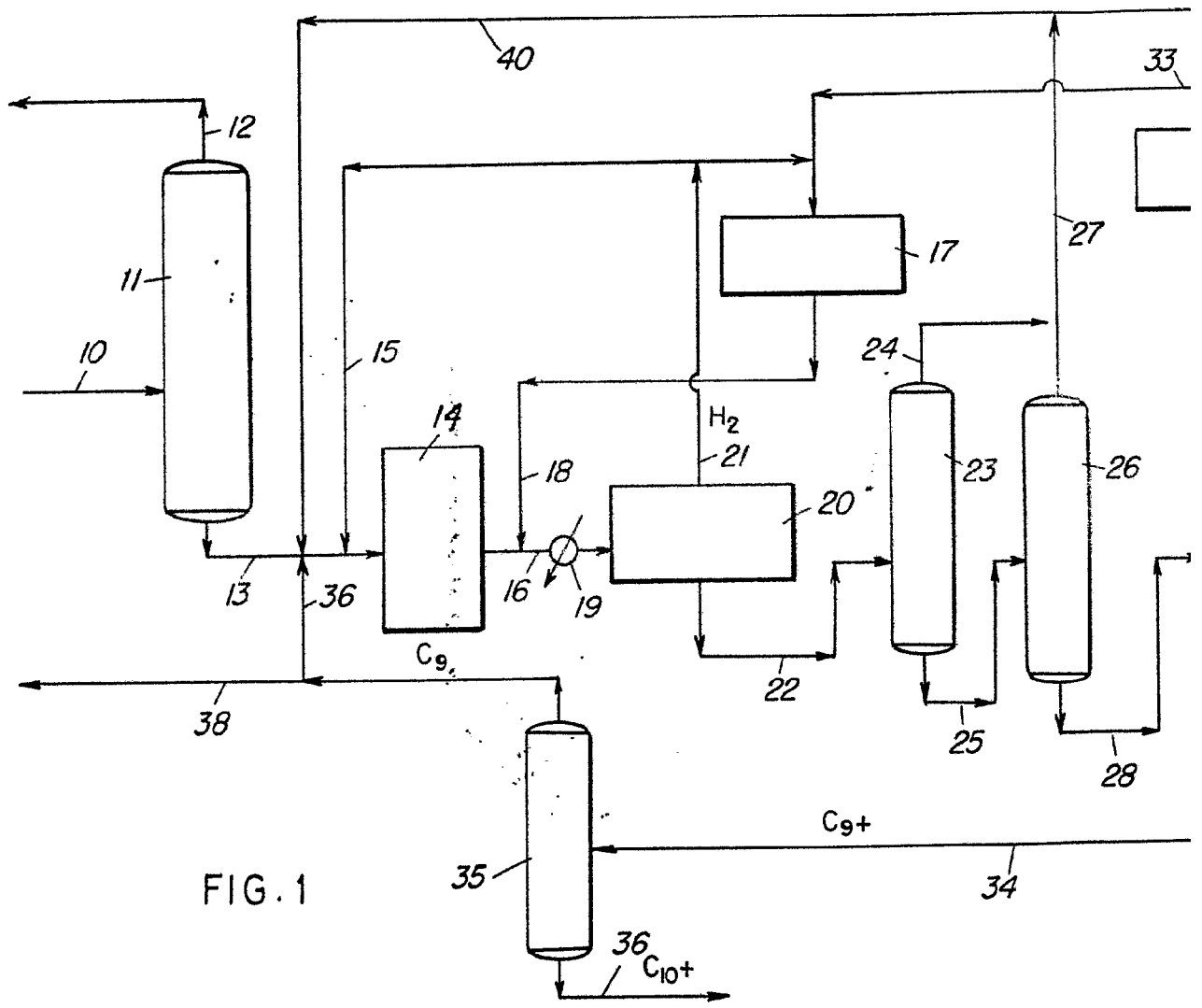


FIG. 1

C6086

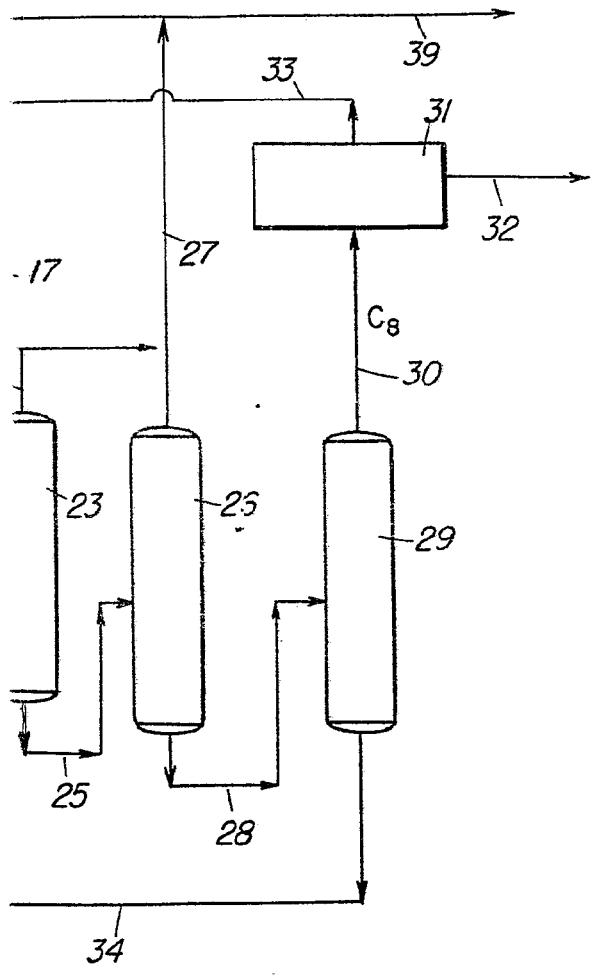


FIG. 2

