



ESPAÑA

10 ES

11

21

22

NUMERO 446336

10 A1

FECHA DE PRESENTACION

24-3-76

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75/09.391	24-3-75	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS A PARTIR DE GASOLINAS INSATURADAS O NO".

71 SOLICITANTE (S)

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

370, Avenue Napoleon-Bonaparte, 92-RUELL-MAIMAISSON (Francia).

72 INVENTOR (ES)

JEAN FRANCOIS LE PAGE, BERNARD JUGUIN, JEAN MIQUEL, los tres de nacionalidad francesa.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de hidrocarburos aromáticos de alta pureza a partir de gasolinas de primera destilación o de craqueo a vapor; más particularmente, la invención se refiere a la producción de benceno, tolueno y xilenos.

5 La demanda de hidrocarburos aromáticos se encuentra en aumento constante, y los técnicos buscan cada vez más mejorar a la vez su capacidad de producción y la economía de su fabricación.

10 En la actualidad, las dos fuentes esenciales para la producción de hidrocarburos aromáticos son la hulla y el petróleo. Pero la parte de alquitranes de la hulla en esta producción disminuye mientras que por el contrario la parte de la producción a partir del petróleo aumenta.

15 Esta última producción de hidrocarburos aromáticos a partir del petróleo se encuentra asegurada por dos conductos esenciales:

20 1) - el craqueo a vapor de naftas y destilados pesados: los aromáticos presentes en la gasolina producida representan un co-producto importante de éste procedimiento.

2) - La "aromatización" catalítica de las naftas de destilación directa.

25 En este segundo conducto, se trata de extraer el máximo de hidrocarburos aromáticos de la materia prima tratada. El procedimiento de "reformación catalítica" seguido de una extracción de aromáticos asegura esta función. La "aromatización", procedimiento descrito, por ejemplo, en la patente de adición francesa No. 2.170.899 y la solicitud publicada de patente alemana No. 2.414.282 va más lejos en el mismo sentido, es decir que unas condiciones operatorias más

30

1 rigurosas permiten producir más hidrocarburos aromáticos y
transformar en hidrocarburos ligeros, que se pueden separar
por destilación, las parafinas pesadas residuales.

5 Los procedimientos de reformación y aromatización
son pues capaces de producir hidrocarburos aromáticos bastan
te puros. Por lo general, se opera en las condiciones si-
guientes:

10 En el caso en que los hidrocarburos aromáticos se
produzcan a partir de gasolinas, insaturadas o no, recorde-
mos que se puede operar generalmente como sigue, sin que las
indicaciones dadas a continuación sean limitativas.

15 Primeramente, si se trata de una carga insatura-
da, es decir que contiene diolefinas y monoolefinas, deberá
en primer lugar ser eliminada, por ejemplo, mediante una hi-
drogenación selectiva (que permita eliminar las diolefinas
y los alquilaromáticos, transformando estos hidrocarburos
en monoolefinas y alquilaromáticos respectivamente), segui-
da eventualmente, después de un tratamiento adecuado del
efluente, de una hidrogenación-hidrodeshidrosulfuración que per-
20 mita transformar las monoolefinas en parafinas y desulfurar
la carga.

25 La carga, eventualmente desprovista de casi todas
sus diolefinas y monoolefinas, cuando las contiene, es en-
viada a por lo menos una zona de reacción, donde se somete
a un tratamiento por hidrogenación, en presencia de un ca-
talizador adecuado que puede incluir un metal del grupo VIII
y/o igualmente un metal o compuesto de metal de los grupos
VI.B y VII.B de la clasificación periódica de los elementos
(por ejemplo, platino, níquel, cobalto, paladio, iridio,
30 rutenio, renio, tungsteno y molibdeno sulfurado o no) u otro

1 metal, a una temperatura comprendida entre aproximadamente
400 y 600°C, a una presión comprendida entre 1 y 60 kg/cm²,
siendo el caudal volumétrico horario de carga líquida del
orden de 0,1 a 10 veces el volumen del catalizador, siendo
5 la relación molar hidrógeno/hidrocarburos del orden de 0,5
a 20. El tratamiento mediante hidrógeno puede efectuarse en
una o varias zonas de reacción.

10 El catalizador utilizado es por lo general un
catalizador bifuncional, es decir que comprende una función
ácida (el soporte) y una función deshidrogenante; la función
ácida es aportada por unos compuestos ácidos tales como las
alúminas y las alúminas cloradas y/o fluoradas, u otros com-
puestos similares entre los cuales se pueden mencionar las
silíce-alúminas, las sílice-magnesias, las sílice-torinas,
15 las alúminas magnesias, etc...La función deshidrogenante es
aportada por los metales citados anteriormente de los grupos
VIII, VI.B o VII.B de la clasificación periódica de los ele-
mentos.

20 En el caso en que los hidrocarburos aromáticos
se produzcan a partir de una carga constituida por hidrocar-
buros nafténicos y/o parafínicos, recordemos que esta carga
puede ser tratada en condiciones clásicas bien conocidas;
también puede ser tratada sensiblemente según el mismo modo
operatorio que el indicado anteriormente con posibilidad de
25 utilizar, por ejemplo, el mismo tipo de catalizador. El tra-
tamiento mediante hidrógeno puede efectuarse en una o varias
zonas de reacción.

30 Ahora se ha descubierto que para realizar el tra-
tamiento con hidrógeno, de la carga, y obtener productos
aromáticos bien definidos tales como el benceno, naftaleno,

1 etc..., de pureza muy elevada, era muy ventajoso realizar
conjuntamente, en condiciones bien determinadas, por una
parte, en por lo menos dos zonas de reacción, una etapa de
aromatización, y por otra parte, una hidrodeshalquilación en
5 por lo menos una zona de reacción.

La utilización conjunta de estas dos operaciones,
es decir, la aromatización y la hidrodeshalquilación, permite
la producción de hidrocarburos aromáticos (y principalmente
benceno) muy puros sin tener que recurrir a un aporte de
10 hidrógeno exterior.

En efecto, la aromatización producida a partir
del hidrógeno en cantidad y pureza (superior al 70% en vo-
lumen) ampliamente suficientes para :

- 15
- 1) autoalimentar la aromatización en hidrógeno,
 - 2) y para satisfacer las necesidades de la hi-
drodeshalquilación.

La pureza del hidrógeno producido permite econo-
mizar "cajas frías" muy costosas.

20 Se sabe que la reformación de los hidrocarburos,
procedimiento éste muy utilizado en la industria del petró-
leo, tiene por objeto la valorización de fracciones petrolí-
feras tales como fracciones $C_5 - C_6$, $C_7 - 200^{\circ}C$, gasolinas
de craqueo catalítico, craqueo térmico, de polimerización,
alquilación, etc...aumentando principalmente sus propiedades
25 antidetonantes.

Las fracciones petrolíferas que se utilizan por
lo general en los procedimientos de reformación catalítica
están constituidas por parafinas normales, isoparafinas,
hidrocarburos nafténicos y a veces también hidrocarburos
30 aromáticos.

1 Estos procedimientos de reformación catalítica
utilizan catalizadores denominados de doble función, y que
por lo general incluyen uno o varios metales depositados
sobre un soporte ácido. Esta asociación metal-soporte con-
5 fiere al catalizador una función hidrogenante-deshidrogenante
aportada por el o los metales, y por la función "ácida"
debida al soporte.

 Al contacto con las cargas petrolíferas, bajo con-
diciones de preparación adecuadas, estos catalizadores pro-
vocan un conjunto de reacciones que enumeraremos en el orden
10 de su velocidad decreciente:

- la deshidrogenación de naftenos,
- la isomerización de parafinas, naftenos así
como de los alquilaromáticos,
- 15 - el hidrocraqueo de parafinas, naftenos y la
hidrodesalquilación de los alquilaromáticos,
- la deshidrociclización de parafinas en hidro-
carburos aromáticos.

 Según las condiciones operatorias, y en el senti-
do más amplio, y en particular según el dosificado de las
20 dos funciones sobre el catalizador y según la naturaleza de
la carga, se podrá favorecer tal o cual reacción elemental.

 En general, el objeto de los procedimientos de
reformación es obtener un producto con contenidos más ele-
vados en hidrocarburos aromáticos y en isoparafinas que el
25 producto de partida, pues son estos tipos de hidrocarburos
que tienen números de octanaje elevados.

 Por consiguiente los productos procedentes de la
reformación contienen siempre al lado de los hidrocarburos
aromáticos, parafinas en general muy altamente isomerizadas.
30

1 Ahora bien, en el caso en que se desee obtener esencialmente
hidrocarburos aromáticos muy puros, tales como el benceno,
el naftaleno, etc..., se deberán someter estos efluentes a
operaciones de destilación y extracción muy selectivas con
5 el fin de separarlos de las parafinas y obtener una carga
rica en hidrocarburos aromáticos, antes de enviarlos a una
etapa de hidrodésalquilación.

El objeto de la invención consiste en evitar la
mayor parte de estas etapas intermedias de destilación y ex-
10 tracción muy costosas en material y tiempo, utilizando un
sistema más eficaz de realización del procedimiento; este
sistema permite también, gracias a una mejor selectividad
en las transformaciones de los constituyentes de las cargas
hidrocarbonadas, mejorar el rendimiento en LPG obteniendo
15 hidrocarburos aromáticos muy puros.

El procedimiento de acuerdo con el invento se
traduce por una producción de hidrógeno que tiene lugar en
la reacción de aromatización; este hidrógeno producido de
este modo, se encuentra en los gases de reciclado y en los
20 gases de purga; se comprueba que este hidrógeno, después de
un simple enfriamiento entre -15 y $+15^{\circ}\text{C}$, tiene una pureza
suficientemente elevada (superior a 70%, incluso al 75% en
volumen) para permitir su reciclado en el reactor de aroma-
tización sin que sea necesario purificar este hidrógeno por
25 el clásico medio de una caja fría, de ahí la economía de las
cajas frías muy costosas que se utilizan hasta ahora y que
necesitan un enorme gasto de energía.

Otra ventaja de este procedimiento es el hecho de
que los procedimientos de aromatización y de hidrodésalquila-
30 ción se realizan a presiones idénticas, por ejemplo; del

1 orden de 10 barías aproximadamente, lo cual permite entonces
la economía de un compresor necesario en la técnica anterior
donde la etapa de hidrodeshalquilación que sigue a la etapa
de reformación o de aromatización se realiza siempre bajo
5 presiones importantes. La hidrodeshalquilación puede efectuar-
se igualmente a una presión inferior a la que existe en
las zonas de aromatización, en cuyo caso, desde luego, tam-
poco es necesario un compresor.

10 Este procedimiento permite igualmente, al ser la
cantidad y pureza del hidrógeno producido por la aromati-
zación lo bastante suficientes para las necesidades de la hi-
drodesalquilación, operar sin aporte de hidrógeno exterior
al sistema.

15 Esta invención se refiere a un método y a un con-
junto de etapas elementales que permiten obtener una trans-
formación selectiva de los hidrocarburos que constituyen la
carga a transformar, conduciendo a la obtención de hidrocar-
buros aromáticos muy puros tales como el benceno y el tolu-
20 no, etc...y conduciendo igualmente a un aumento del rendimien-
to en LPG.

25 En la presente invención, se utilizan uno o varios
métodos que permiten controlar y dirigir las reacciones quí-
micas, gracias lo mismo a los catalizadores utilizados como
a la puesta en práctica de estos, y gracias a las condiciones
operatorias, con el fin de obtener una selectividad adaptada
a los distintos tipos de hidrocarburos que existen en las
cargas a tratar.

El procedimiento permite sobre todo:

30 1) - obtener un hidrógeno lo suficientemente puro
para no tener necesidad de utilizar un sistema de purifica-

1 ción, y en cantidad suficiente para hacer la aromatización
autarcica con respecto al hidrógeno, produciendo una canti-
dad suficiente de este elemento para realizar la etapa de
hidrodesalquilación. Se necesita pues, en este procedimiento
5 solo una pequeña cantidad de hidrógeno fresco al comienzo
de la reacción de aromatización, para iniciar la reacción
en los reactores de aromatización, principalmente en el pri-
mer reactor.

10 2) economizar un compresor, entre la etapa de
aromatización y de hidrodesalquilación.

15 Se llega, de acuerdo con este procedimiento, a
efectuar transformaciones selectivas de los diversos hidro-
carburos: aromáticos, iso. y parafinas de cadena recta, naf-
tenos, que constituyen la carga a tratar, durante una serie
de etapas de conversión en presencia de hidrógeno, efectuán-
dose cada etapa en las mejores condiciones operatorias con
el fin de mejorar la selectividad del proceso y poder obte-
ner así un máximo rendimiento en hidrocarburos aromáticos de
20 alta pureza y transformar la totalidad de las parafinas nor-
males e isoparafinas no transformadas en LPG que una simple
destilación permitirá seguidamente separar.

25 La presente invención consiste en unas disposi-
ciones y secuencias de reacciones catalíticas llevadas suce-
sivamente de forma que puedan controlar muy selectivamente
las reacciones de deshidrogenación, hidrogenación, deshidro-
ciclización, hidrodesalquilación y de hidrocraqueo para me-
jorar la producción de hidrocarburos aromáticos de alta pu-
reza y el rendimiento en LPG.

30 En los reactores de aromatización dispuestos en
serie, en número de por lo menos dos, las condiciones opera-

1 : torias serán imperativamente las siguientes:

5 - las temperaturas estarán comprendidas entre 400 y 600°C y preferentemente entre 450 y 580°C, estando la temperatura de por lo menos el último reactor de aromatización atravesado por la carga comprendida entre 480 y 600°C, preferentemente entre 500 y 585°C y más particularmente entre 540 y 580°C incluso entre 550 y 575°C. Las presiones estarán comprendidas entre 1 y 30 kg/cm² y preferentemente entre 5 y 20 kg/cm². El caudal volumétrico horario de carga líquida se encuentra comprendido entre aproximadamente 0,1 y 10 veces el volumen de catalizador; la relación molar hidrógeno/hidrocarburos se encuentra comprendida entre aproximadamente 0,5 y 20. De preferencia ; la temperatura de la última zona de aromatización atravesada por la carga será más elevada que en la otra o en las otras zonas de aromatización.

15 Se opera en presencia de un catalizador que comprende imperativamente (a) un soporte a base de alúmina, (b) de 0,1 a 10% de por lo menos un halógeno en peso con relación al soporte del catalizador y (c) por lo menos dos metales o compuestos metálicos, de los cuales uno por lo menos se selecciona entre los metales nobles de la familia del platino (platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio), encontrándose comprendida la concentración de éste metal entre 0,01 y 5% en peso con relación al soporte del catalizador, seleccionándose el otro metal bien entre un metal noble de la familia del platino, o entre cualquier otro metal tal y como se precisará a continuación.

25 Se presentan dos esquemas preferidos que ilustran dos modos de realización posibles de nuestro procedimiento.

30 El primer esquema (figura 1) se aplica en caso

1 de cargas procedentes de destilación directa (fracciones
C₅ - 200°C) es decir cargas que incluyen hidrocarburos para-
fínicos, nafténicos, etc...o que incluyen fracciones que pro-
ceden de una reformación catalítica.

5 En este caso, se procede en por lo menos dos
zonas de reacción, a una aromatización seguida de una etapa
de hidrodésalquilación. Una simple destilación nos dará
seguidamente por ejemplo, un benceno de pureza muy alta.

10 El segundo esquema (figura 2) se aplica en el
caso de las gasolinas de pirólisis o de las gasolinas de
craqueo a vapor.

15 En este caso, se deberá someter la carga primera-
mente a una hidrogenación selectiva en una o dos etapas, con
el fin de eliminar las diolefinas y los compuestos alqueni-
aromáticos, seguidamente, se someterá el producto obtenido
en por lo menos dos zonas de reacción a una etapa de aroma-
tización para terminar mediante una hidrodésalquilación y,
como para el primer esquema, una simple destilación nos
dará, por ejemplo, benceno de pureza muy alta.

20 Primer caso (figura 1)

Etapas de Aromatización

25 La carga a tratar (fracción C₅ - 200°C), previa-
mente desulfurada y desnitrificada por cualquier medio cono-
cido, se introduce por el conducto 1 en presencia de hidró-
geno, introducido por los conductos 2 y 3, en cuatro zonas
de reacción sucesivas 4,5,6 y 7 que contienen un catalizador
apropiado capaz de transformar los hidrocarburos nafténicos
en aromáticos, los hidrocarburos parafínicos preferentemente
en aromáticos y el resto en LPG.

30 Se apreciará que si existen varias zonas de reac-

1 ción, como en el presente caso de la figura 1, puede resultar ventajoso utilizar catalizadores diferentes en cada una de las distintas zonas de reacción.

5 Por otro lado, si existen varias zonas de reacción, puede ser también a veces ventajoso, para mejorar el tratamiento con hidrógeno, descomponer el proceso en dos o varias etapas, teniendo cada una de ellas lugar en un reactor distinto, y esto con el fin de poder ajustar en cada una de las etapas las mejores condiciones operatorias: presión, temperatura, VVH y H_2/HC .

10 Se podrán utilizar:

a) ya sean dos reactores al menos en lecho fijo, con posibilidad eventual de prever un reactor de sustitución que se pondrá en funcionamiento al producirse la regeneración del catalizador de uno de los reactores en lecho fijo.

15 b) ya sean dos reactores al menos en lecho fluido.

c) ya sean combinaciones de reactores de lecho fijo y de lecho fluido.

20 d) o bien, lo que demuestra ser a menudo una de las mejores soluciones cuando se desea operar en continuo durante largos periodos, por lo menos un reactor de lecho móvil, siendo los demás reactores, por ejemplo, de lecho fijo o igualmente de lecho móvil; el método (descrito en la patente francesa No. 2.160.269 consiste en hacer circular la

25 carga y el hidrógeno a través de por lo menos una zona de reacción que incluye un catalizador, por ejemplo en granos, introduciéndose el catalizador progresivamente por uno de los dos extremos de la zona de reacción y extraído progresivamente por el otro de los dos extremos de la zona de reacción,

30 y luego en enviar el catalizador, extraído progresivamente

1 de la zona de reacción a una zona de regeneración, volviéndose a introducir progresivamente el catalizador una vez
regenerado y reducido en presencia de una corriente de hidrógeno hacia el extremo de la zona de reacción opuesto al
5 extremo por el cual se ha extraído el catalizador, para sustituir el catalizador extraído de la zona de reacción, con el fin de mantener un nivel de actividad elevado y sensiblemente constante en cada punto de la zona de reacción.

La extracción del catalizador de cada reactor de
10 lecho móvil o de los reactores de lecho móvil si existen varios, se realiza como se ha indicado anteriormente "de forma progresiva". El término "de forma progresiva" significa que el catalizador puede extraerse:

- ya sea periódicamente, por ejemplo con una frecuencia de 1/10 a 10 días, extrayendo solo a la vez una fracción, por ejemplo del 0,5 al 15% de la cantidad total de catalizador. Pero es igualmente posible extraer este catalizador con una frecuencia mucho más rápida (del orden del minuto o del segundo por ejemplo), reduciéndose la cantidad extraída en proporción,
20

- o bien en continuo.

El reactor de lecho móvil o los reactores de lecho móvil, si existen varios, así como la zona de regeneración, pueden situarse como se puede apreciar, por ejemplo los unos al lado de los otros. Por consiguiente puede ser necesario en varias tomas asegurar el transporte del catalizador de un punto relativamente bajo a un punto relativamente alto, por ejemplo, desde la parte baja de una zona de reacción a la parte alta de la zona de regeneración; este transporte se
25 realiza por medio de cualquier dispositivo elevador conocido
30

1 por ejemplo un "elevador". El fluido del "elevador", utilizado para transportar el catalizador puede ser cualquier gas adecuado, por ejemplo nitrógeno o por ejemplo incluso, hidrógeno y más particularmente hidrógeno purificado.

5 El sólido que se desplaza así a través del o de los reactores de lecho móvil puede ser un catalizador de granos que incluye un soporte adecuado: este catalizador puede presentarse por ejemplo bajo la forma de bolas esféricas con un diámetro comprendido generalmente entre 1 y 3 mm, preferentemente entre 1,5 y 2 mm, sin que estos valores sean limitativos. La densidad a granel del catalizador puede estar por ejemplo comprendida entre 0,4 y 1, preferentemente entre 0,5 y 0,9 y más particularmente entre 0,6 y 0,8 sin que estos valores sean limitativos.

15 Como catalizadores, se utilizarán ventajosamente uno de los que se han descrito en las patentes francesas No. 2.134.763, 2.174.727, 2.087.391 y 2.080.014 y la solicitud publicada de patente alemana No. 2.414.282.

20 Por lo general, se tratan de catalizadores que incluyen además de un soporte, por lo menos dos metales o compuestos de metales. Por ejemplo, el catalizador contiene por lo menos un metal noble del grupo VIII, por ejemplo el platino, al cual se puede añadir por lo menos un elemento moderador o un elemento estabilizante el cual puede seleccionarse entre los metales del grupo VIII, como el paladio, rodio, osmio, iridio, rutenio, cobalto, etc..., y entre metales tales como por ejemplo, el cobre, oro, plata, etc...
25 Por otro lado, estos catalizadores pueden contener un elemento capaz de concertar la acción del conjunto "metales depositados - soporte", por ejemplo manganeso, renio, tungst-

1 teno, molibdeno, etc...

Los catalizadores preferidos, es decir los catalizadores que se han mostrado más aptos en este procedimiento combinado de aromatización-hidrodésalquilación son aquellos que incluyen:

- 5 a) alúmina,
b) del 0,1 al 10% en peso de por lo menos un halógeno con relación al soporte del catalizador,
10 c) del 0,005 al 2% en peso de platino con relación al soporte del catalizador,
d) del 0,02 al 0,1% en peso con relación al soporte del catalizador, de un metal seleccionado entre el iridio y el rodio,
15 e) del 0,02 al 0,1%, en peso con relación al soporte del catalizador, de un metal seleccionado entre el cobre, la plata, el oro y el manganeso, y
f) eventualmente del 0,1 al 0,4% en peso de cobalto con relación al soporte del catalizador.

20 El catalizador puede prepararse de acuerdo con los métodos clásicos que consisten en impregnar el soporte por medio de soluciones de los compuestos metálicos, que se desean introducir. Se utiliza ya sea una solución común de estos metales, o soluciones distintas para cada metal. Cuando se utilizan varias soluciones, se puede proceder a secados y/o calcinaciones intermedias. Se termina corrientemente
25 mediante una calcinación, por ejemplo, entre aproximadamente 500 y 1000°C, preferentemente en presencia de oxígeno libre, por ejemplo efectuando un barrido de aire.

30 Como ejemplos de compuestos del cobalto, renio, tungsteno, molibdeno, cobre, oro, plata, cadmio, manganeso

1 o por otra parte de cualquier otro metal utilizable (plomo, estaño, germanio, lantano, lantanida, escandio, titanio, cir-
conio, niobio, etc...), se pueden mencionar por ejemplo, los
5 nitratos, los cloruros, los bromuros, los fluoruros, los sulfatos o los acetatos de estos metales o incluso cualquier otra sal de estos metales soluble en agua o ácido clorhídrico (por ejemplo cloroplatinato).

10 El platino puede utilizarse bajo una cualquiera de las formas conocidas, por ejemplo el ácido hexacloroplatinico, el cloroplatinato de amonio, el sulfuro, el sulfato o el cloruro de platino. El iridio, rutenio, paladio, osmio y rodio pueden utilizarse bajo una forma conocida, cualquiera, por ejemplo en forma de cloruros, bromuros, sulfatos o sulfuros o incluso en forma por ejemplo de ácido hexacloro-
15 irídico, de ácido hexabromoirídico, hexafluoroirídico, hexaclororuténico, y otros compuestos de rutenio, paladio, osmio y rodio.

20 El halógeno puede proceder de uno de los halogenuros anteriormente citados o ser introducido en forma de ácido clorhídrico o de ácido fluorhídrico, cloruro de amonio, fluoruro de amonio, cloro gaseoso o de halogenuro de hidrocarburo, por ejemplo CCl_4 , $CHCl_3$ o CH_3Cl .

25 El soporte se trata en general de una alúmina de superficie y volumen porosos adecuados (por ejemplo de 200 a 400 m^2/g para la superficie específica y de 0,4 a 0,7 cm^3/g para el volumen poroso).

30 La acidez de superficie del soporte será generalmente tal que el calor de neutralización por adsorción de amoníaco a $320^{\circ}C$ a 300 torr de presión deberá ser superior a 20 calorías por gramo (más adelante se indica como puede me-

1 dirse este calor). La preparación y puesta en práctica de los catalizadores utilizados se ha descrito ya en las patentes francesas anteriormente citadas.

5 La regeneración del catalizador se efectúa por cualquier medio conocido o también según el método descrito por ejemplo en la patente francesa No. 2.160.269.

10 Se observará que si existen varias zonas de reacción, puede resultar ventajoso utilizar catalizadores distintos en cada una de las distintas zonas de reacción. Por otro lado, el hecho de que existan dos o más de dos zonas de reacción, puede ser también a veces ventajoso, para mejorar el tratamiento con hidrógeno, de descomponer en dos etapas (α) y (β) el tratamiento que se desarrolla en una de las zonas de reacción, desarrollándose cada una de estas dos etapas en
15 una zona de reacción distinta:

- la etapa (α) puede realizarse a una temperatura comprendida entre aproximadamente 400 y 600°C, a una presión comprendida, preferentemente, entre 1 y 60 kg/cm² en presencia de hidrógeno y de un catalizador.

20 - la etapa (β) puede realizarse a una temperatura comprendida entre aproximadamente 500 y 600°C, a una presión comprendida, preferentemente, entre 1 y 60 kg/cm² en presencia de hidrógeno y de un catalizador.

25 El catalizador utilizado para realizar la etapa (α) puede incluso ser sensiblemente neutro y tener una superficie específica inferior a 100 m²/g (el soporte es, por ejemplo, de alúmina gamma) y el catalizador utilizado para realizar la etapa (β) es ácido y tiene una superficie específica relativamente grande (utilización, por ejemplo, de
30 alúmina gamma cúbica o de alúminas cloradas y/o fluoradas).

1 En estos catalizadores, los elementos metálicos pueden ser idénticos o distintos en cada una de las etapas (α) y (β) y son aquellos que se preconizan en las patentes anteriormente citadas.

5 Etapa separación-fraccionamiento

Después de haber tratado la carga como se ha indicado anteriormente, los productos obtenidos, extraídos del reactor 7 por el conducto 8, son desprovistos por cualquier medio adecuado conocido (por ejemplo arrastre) de los productos normalmente gaseosos. Los productos experimentan seguidamente uno o varios fraccionamientos con miras a obtener diversas fracciones que incluyen etilbenceno, xilenos y C_9^+ y una fracción C_6 y/o C_7 que incluye benceno (fracción benecénica) y/o tolueno (fracción toluénica), según el objetivo fijado. Además, hasta ahora, era a menudo necesario recurrir a tratamientos tales como extracciones o destilaciones extractivas; pero tales tratamientos no son ya ahora indispensables si la reacción de producción de hidrocarburos aromáticos se ha realizado de acuerdo con la presenta invención.

20 El producto que sale del último reactor 7 se ha enriquecido en aromáticos (por deshidrogenación de los naftenos, isomerización y deshidrogenación de los alquilnaftenos y deshidrociclización de las parafinas). Además, está compuesto casi esencialmente de aromáticos, ya que el contenido de no aromáticos se ha llevado a menos del 6%, en lugar de aproximadamente el 20% en los procedimientos de la técnica anterior (cargas de la extracción o del hidrocraqueo (a alta temperatura) - hidrodosalquilación). Por otra parte, la composición de los no aromáticos se modifica, siendo las parafinas resultantes del reactor por término medio más li-

1 geras y por consiguiente más fácilmente separables.

Así el producto extraído del último reactor de aromatización se enviará por el conducto 8 a un separador (9) donde los productos gaseosos constituidos en casi la totalidad por hidrógeno, metano y etano se eliminarán por el conducto 10.

En los procedimientos clásicos de aromatización, donde en esta etapa, el hidrógeno no es lo suficientemente puro para poder ser reciclado hacia los reactores, es imperativo eliminar por condensación los hidrocarburos muy ligeros presentes en los gases surgidos de una esclusa tal como 9. Por consiguiente es necesario, en los procedimientos clásicos utilizar una "caja fría" que funciona a temperatura muy baja del orden de -160 a -200°C . Ahora bien, en el procedimiento de la invención, el hidrógeno de la mezcla gaseosa extraído por el conducto 10 es relativamente bastante puro de modo que para obtener una pureza de hidrógeno superior al 70%, incluso al 75%, en volumen, basta con hacer pasar la corriente gaseosa del conducto 10 a través de un refrigerador 11 cuya temperatura, en lugar de encontrarse como en la técnica anterior próxima a los -180°C se encuentra comprendida entre -15 y $+15^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre -10 y $+10^{\circ}\text{C}$ y más particularmente entre -4 y $+8^{\circ}\text{C}$. Se recupera entonces por el conducto 12 una corriente de hidrógeno lo suficientemente puro para ser por una parte reciclado hacia los reactores 4, 5, 6 y 7 de aromatización por el conducto 3 y por otra parte hacia el reactor de hidrodésalquilación 24 por el conducto 13. Se observará aquí que las cantidades de hidrógeno disponibles por el conducto 12 son muy ampliamente suficientes, por un lado para asegurar el mantenimien-

1 to de la reacción de aromatización (al ser esta reacción pro-
ductora de hidrógeno) en los reactores 4, 5, 6 y 7, salvo
desde luego al inicio de la puesta en servicio de las reac-
ciones de aromatización donde es necesario recurrir al hi-
5 drógeno fresco o al hidrógeno de reciclado procedente de
otra unidad de refinado o petroquímica (conducto 2) para ali-
mentar las reacciones, y por otro lado para realizar la hi-
drodesalquilación en el reactor 24.

10 Después de la separación en 9 de los hidrocarburos
inferiores de C_5 , el producto producido de la aromati-
zación es enviado por el conducto 14 al dispositivo de frac-
cionamiento 15; se trata de un fraccionamiento clásico que
se dispone en función de las fracciones que se tratan de
obtener. Por ejemplo, en la figura 1 los hidrocarburos C_{10}^+
15 más pesados que C_9 son extraídos del fondo de la columna
por el conducto 19 y en cabeza; se separan aquellos que son
inferiores a C_6 por el conducto 16.

20 La fracción xilénica puede aislarse si se desea
por el conducto 30 y corresponde a las descripciones. Por
el conducto 17, se puede extraer una fracción $C_5 - C_7$ y por
el conducto 18 conseguir una primera fracción bencénica.

25 Los demás hidrocarburos aromáticos principalmente
el tolueno y aquellos hidrocarburos C_9 y eventualmente C_8 ,
pueden, por los conductos 20, 21, 22 y 23 ser enviados al
menos en parte o la totalidad directamente a la unidad 24
de hidrodésalquilación catalítica con el fin de obtener un
benceno de pureza muy alta.

30 El dispositivo de fraccionamiento 15 opera bajo
una presión sensiblemente igual o inferior a la que reina en
las zonas de aromatización.

Etapa de hidrodeshalquilación

Para realizar el tratamiento de hidrodeshalquilación; se puede operar, en por lo menos una zona de reacción, es decir en por lo menos un reactor; se puede utilizar:

- 1) bien uno o varios reactores de lecho fijo, con la posibilidad eventual de prever un reactor de sustitución que se pondrá en funcionamiento en la regeneración del catalizador de uno de los reactores de lecho fijo.

- 2) bien uno o varios reactores de lecho fluido.

- 3) bien, lo que resulta a menudo ser una de las mejores soluciones cuando se desea operar en continuo durante largos periodos, al menos un reactor de lecho móvil; el método (descrito en la patente francesa No. 2.160.269) consiste en hacer circular la carga y el hidrógeno a través de por lo menos una zona de reacción que incluye un catalizador, por ejemplo en granos, introduciéndose progresivamente el catalizador por uno de los dos extremos de la zona de reacción y progresivamente extraído por el otro de los dos extremos de la zona de reacción, y después en enviar el catalizador, progresivamente extraído de la zona de reacción a una zona de regeneración, volviéndose a introducir progresivamente el catalizador una vez regenerado y reducido en presencia de una corriente de hidrógeno hacia el extremo de la zona de reacción opuesta a la cual se ha extraído el catalizador, para sustituir el catalizador extraído de la zona de reacción, con el fin de mantener un nivel de actividad elevado y sensiblemente constante en cada punto de la zona de reacción.

La extracción del catalizador de cada reactor de lecho móvil o de los reactores de lecho móvil, si existen

1 varios, se realiza como se ha indicado anteriormente "de
forma progresiva". El término "de forma progresiva" significa
que el catalizador puede extraerse:

5 - bien periódicamente, por ejemplo con una fre-
cuencia de 1/10 a 10 días, extrayendo solo una fracción a
la vez, por ejemplo del 0,5 al 15% de la cantidad total del
catalizador. Pero resulta igualmente posible extraer este
catalizador con una frecuencia mucho más rápida (por ejemplo
del orden del minuto o del segundo), reduciéndose la canti-
dad extraída en proporción,

10 - o bien en continuo.

15 El reactor de lecho móvil o los reactores de le-
cho móvil, si existen varios, así como la zona de regenera-
ción, pueden estar situados como se desee, por ejemplo los
unos al lado de los otros. Por consiguiente, puede ser nece-
sario en varias tomas asegurar el transporte del catalizador
de un punto relativamente bajo a un punto relativamente alto,
por ejemplo, desde la parte baja de una zona de reacción a la
parte alta de la zona de regeneración; este transporte se
20 realiza por medio de cualquier dispositivo elevador conocido
por ejemplo por un "lift". El fluido del "lift", utilizado
para transportar el catalizador puede ser cualquier gas ade-
cuado, por ejemplo nitrógeno o incluso por ejemplo, hidróge-
no y más particularmente hidrógeno-purificado, hidrógeno re-
25 ciclado.

30 El sólido que se desplaza de éste modo a través
del o de los reactores de lecho móvil puede ser un cataliza-
dor de granos que incluyen un soporte adecuado; este catali-
zador puede presentarse por ejemplo en forma de bolas esféri-
cas con un diámetro comprendido generalmente entre 1 y 3 mm,

1 preferentemente entre 1,5 y 2 mm, sin que estos valores sean
limitativos. La densidad a granel del catalizador puede estar
comprendida por ejemplo entre 0,4 y 1, preferentemente entre
0,5 y 0,9 y más particularmente entre 0,6 y 0,8, sin que estos
5 valores sean limitativos.

La regeneración del catalizador se efectúa por
cualquier medio conocido o incluso según el método descrito
por ejemplo en la patente francesa No. 2.160.269.

10 Esta etapa de hidrodeshidrogenación se efectúa a
una temperatura comprendida entre 400 y 650°C, preferente-
mente entre 500 y 620°C, a una presión comprendida entre 1 y
30 kg/cm² y preferentemente entre 5 y 20 kg/cm², estando la
velocidad espacial comprendida entre 1 y 10 y preferentemen-
te entre 2 y 8 y la relación hidrógeno sobre hidrocarburos,
15 expresada en mol por mol se encuentra comprendida entre 1 y
10 y preferentemente entre 3 y 8. Imperativamente, la presión
en el o los reactores de hidrocraqueo es sensiblemente igual
o inferior a la presión que reina en los reactores de aroma-
tización.

20 Los catalizadores incluyen un soporte que general-
mente se trata de alúmina. El soporte se selecciona de modo
que el catalizador tenga, por lo general, una superficie es-
pecífica no demasiado elevada, comprendida, por ejemplo,
entre 1 y 100 m²/g aproximadamente, preferentemente entre 5
25 y 80 m²/g, incluso entre 9 y 55 m²/g y un volumen poroso
total generalmente comprendido entre aproximadamente 0,2 y
1,0 cm³/g, preferentemente entre 0,3 y 0,8 cm³/g, incluso
entre 0,3 y 0,7 cm³/g, debiendo ser la acidez del catalizado
de preferencia lo suficientemente pequeña: el calor de neu-
30 tralización por adsorción de amoníaco gaseoso, a 320° y 300

1 Torr de presión total en NH_3 , no debe, preferentemente, ser superior a 10 calorías por gramo aproximadamente, e incluso preferentemente, inferior a 7 calorías por gramo.

5 La acidez del soporte (o del catalizador) está determinada por el ensayo conocido de adsorción de amoníaco del tipo descrito por ejemplo en "Journal of Catalysis, 2, 211-222 (1963)": el método consiste en calentar el catalizador a 600°C bajo vacío (o sea a una presión inferior a aproximadamente 0,01 mm de mercurio) hasta el desgasificado total (esto principalmente para eliminar el agua y las impurezas indeseables); seguidamente se coloca el catalizador en un calorímetro a 320°C y se introduce una cantidad de amoníaco tal que la presión final del sistema en equilibrio alcanza 300 mm de mercurio y se mide la cantidad de calor desprendida. Hay que notar que el calor de neutralización de la alúmina utilizada como soporte en el catalizador de hidrodeshalquilación es sensiblemente idéntica a la del catalizador propiamente dicho y que, igualmente, la superficie específica y el volumen poroso de la alúmina utilizada como soporte son sensiblemente idénticos a los valores proporcionados anteriormente para el catalizador propiamente dicho.

15 Los catalizadores utilizados incluyen preferentemente por lo menos dos elementos metálicos o dos compuestos metálicos.

20 Así se pueden utilizar metales del grupo VIII, que se encuentran por ejemplo, seleccionados entre el cobalto, níquel, rutenio, osmio, paladio, rodio, iridio y platino asociados entre sí o con metales del grupo VI.B (molibdeno y tungsteno) o metales del grupo VII.B (renio y manganeso).

30 Por razones de actividad, selectividad y sobre

1 todo de estabilidad, puede ser preferible utilizar parejas
de metales tales como platino-iridio, platino-rutenio, iri-
dio-rutenio, renio-tungsteno, platino-tungsteno, iridio-
tungsteno, rutenio-tungsteno, iridio-renio, rutenio-renio,
5 platino-renio, molibdeno-renio y platino-molibdeno.

Por ejemplo, el contenido ponderal del cataliza-
dor de cada uno de los metales estará comprendido entre 0,05
y 5%, y preferentemente entre 0,1 y 1%. La relación atómica
entre los dos metales de la pareja podrá estar comprendida,
10 por ejemplo, entre 0,1 y 20.

También se pueden utilizar catalizadores que in-
cluyen por lo menos dos metales tales como los catalizadores
A o B definidos como sigue:

- el catalizador A incluye esencialmente:

- 15 . a) un soporte (alúmina generalmente),
+ b) por lo menos un metal seleccionado entre el
grupo constituido por metales del grupo VIII de la clasifi-
cación periódica de los elementos, y
20 . c) por lo menos un metal adicional seleccionado
entre el grupo constituido por zinc, cadmio, galio, indio,
talio, germanio, manganeso, cobre, plata, oro; lantano, es-
candio, neodimio, praseodimio, samario, europio, uranio,
torio, itrio, cerio, titanio, hafnio, niobio, circonio y
tantalo.

25 Los metales del grupo VIII están seleccionados
entre el cobalto y entre los metales nobles del grupo VIII
es decir el rutenio, osmio, paladio, rodio, iridio y platino.

30 Por razones de estabilidad, puede resultar venta-
joso en algunos casos, utilizar parejas de metales del grupo
VIII tales como el platino-iridio, platino-rutenio o iridio-
rutenio, etc...

1 El contenido ponderal del catalizador de metal noble del grupo VIII (o en cada uno de los metales nobles del grupo VIII si el catalizador incluye varios metales de este grupo estará comprendido entre 0,05 y 5% y preferentemente entre 0,1 y 1%. Si el catalizador incluye unas parejas de metales del grupo VIII, la relación atómica entre los dos metales de la pareja podrá estar comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 20.

5
10 Por ejemplo, para un catalizador que contiene un porcentaje metálico total del 1%, el contenido de uno de los metales podrá estar comprendido entre 0,1 y 0,9% mientras que el del otro metal variará complementariamente.

15 Si se utiliza el cobalto como metal del grupo VIII, la concentración del cobalto estará comprendida entre 0,05 y 20% y preferentemente entre 1 y 17% en peso de catalizador. El contenido ponderal del catalizador en metal llamado adicional se encuentra por lo general comprendido entre 0,05 y 5% y preferentemente entre 0,1 y 2%. De hecho, cuando el metal del grupo VIII es cobalto, la concentración de metal adicional estará preferentemente comprendida entre 0,2 y 20%, preferentemente entre 0,8 y 17% y eventualmente, si la concentración de cobalto es elevada, entre 5,5% y 13%.

20
25 Si el catalizador incluye unos pares de estos últimos metales adicionales, la relación atómica entre los dos metales del par podrá estar comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 20.

30 Se apreciarán más particularmente los catalizadores que incluyen cobalto y un metal adicional, seleccionándose preferentemente este metal entre el cinc, cadmio, galio indio, germanio, manganeso, cobre, plata, oro, niobio y cir-

1 conio.

- el catalizador B incluye esencialmente:

• a) un soporte (alúmina generalmente),

5 . b) por lo menos un metal seleccionado entre un primer grupo constituido por cromo, molibdeno, tungsteno, renio y manganeso, estando la concentración de metal o metales comprendida entre 0,05 y 20% en peso con relación al catalizador, y preferentemente entre 0,1 y 10%. Si el catalizador B incluye parejas de metales de este primer grupo, la
10 relación atómica entre los dos metales de la pareja podrá estar comprendida, por ejemplo entre 0,1 y 20.

15 Por ejemplo, para un catalizador que contiene un porcentaje metálico total del 10%, el contenido de uno de los metales de este primer grupo podrá estar comprendido entre 0,1 y 9,9% mientras que el del otro metal variará de forma complementaria,

20 . c) por lo menos un metal adicional, siendo el metal adicional seleccionado distinto del metal seleccionado del primer grupo, seleccionando este metal adicional entre el cromo, molibdeno, tungsteno, renio, manganeso, cobre, plata, oro, cinc, cadmio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, titanio y circonio, encontrándose comprendida la concentración de metal o metales entre 0,05 y 20% en peso de catalizador y preferentemente entre 0,1 y 5%.

25 Si el catalizador incluye unos pares de estos últimos metales llamados adicionales, la relación atómica entre los dos metales del par podrá estar comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 20.

30 El catalizador de hidrodésalquilación incluye así de preferencia por lo menos dos metales pero puede incluir

1 tres o más. En el caso de catalizadores de tres metales, el
segundo metal actúa como moderador y el tercero como coacti-
vador.

5 El método de fabricación de los catalizadores no
constituye una característica crítica de la invención, y
cualquier método conocido podrá ser utilizado. Los elementos
activos serán por ejemplo, depositados por separado o prefe-
10 rentemente de forma simultánea sobre el soporte por impreg-
nación a partir de soluciones que los contienen, por ejemplo
soluciones acuosas de nitrato de níquel, cloruro de platino,
de iridio, rodio, rutenio, de ácido hexacloroplatinico, hexa-
cloroirídico, etc... hexaclorometalatos nobles de tungstatos,
15 molibdato, perenato de amonio, etc... Esta lista no es limi-
tativa y puede utilizarse igualmente cualquier compuesto sa-
lino u organometálico soluble en agua o en los disolventes
orgánicos.

20 Una vez depositados los elementos metálicos sobre
el soporte, el catalizador se seca seguidamente, se calcina
por calentamiento en atmósfera oxidante, reductora o inerte
según los casos a una temperatura comprendida por ejemplo
entre 300 y 600°C y luego se reduce bajo corriente de hidró-
geno a una temperatura por ejemplo comprendida entre 350 y
700°C durante 2 a 30 horas con un caudal horario de hidró-
25 geno del orden de 100 a 1.000 veces el volumen del cataliza-
dor. Esta última operación se efectúa preferentemente en el
reactor de hidrodésalquilación. También se puede suprimir la
calcificación y efectuar directamente la reducción.

30 Para llevar a cabo la reducción, el empleo de
hidrógeno no es necesariamente limitativo; se podrán utilizar
otros agentes reductores como por ejemplo: hidrazina, óxido

1 de carbono, los metales de alquilo (aluminio, cinc, etc...),
la reducción podrá realizarse tanto en medio gaseoso como en
medio líquido.

5 Después de la separación en una zona 26, por el
conducto 29 de los constituyentes normalmente gaseosos es
decir, el hidrógeno, los hidrocarburos hasta C_5 y el hidró-
geno sulfurado, la fracción C_6^+ resultante es enviada por el
conducto 27 hacia el reactor de hidrodeshalquilación 24, des-
pués de haber sido calentada hasta la temperatura requerida
10 y se continua el proceso. La fracción deseada se extrae a
título de producto (benceno por ejemplo) por el conducto 28.
Aquí se apreciará que como el procedimiento de acuerdo con
la invención implica operar en el o los reactores de hidro-
desalquilación a una presión sensiblemente igual o inferior
15 a la presión que reina en cada uno de los reactores de aro-
matización, ello permite evitar el empleo, muy costoso hasta
ahora, de un compresor (siempre utilizado en la técnica an-
terior), que era necesario para aumentar la presión de la
corriente de productos procedentes de las zonas de aromati-
zación hacia la zona de hidrodeshalquilación que operan co-
rrientemente bajo presiones bastante elevadas.

20 Segundo caso (figura 2)

25 Las gasolinas de craqueo a vapor o de pirólisis
experimentan primeramente una hidrogenación clásica selecti-
va que permite eliminar las diolefinas y olefinas.

Esta operación tiene lugar en una o varias zonas
de reacción; un método consiste en disponer dos zonas de
hidrogenación: en una primera zona 3, se trata la mencionada
carga introducida por el conducto 1, en fase líquida, es
30 decir que a la salida de la primera zona de reacción 3, un

1 mínimo del 50%, en peso, de la carga inicial se encuentra
siempre en fase líquida, vaporizándose la fracción restante
si existe en la zona de reacción. Esta vaporización se debe
5 a la exotermicidad de la reacción de hidrogenación. El hidró-
geno necesario se introduce por el conducto 2. La temperatu-
ra de la zona de reacción en su interior puede variar entre
50 y 200°C o más, pero es preferible que no sobrepasen los
200°C, en la salida, con el fin de evitar una polimerización
demasiado importante de los compuestos insaturados de la
10 carga.

La carga líquida se introduce en la zona de reac-
ción 3 a una temperatura comprendida por lo general entre 50
y 120°C aproximadamente. La presión en la zona 3 deberá ser
lo bastante importante con el fin de conservar la mayor par-
15 te, por lo menos, de la carga en estado líquido. Por lo ge-
neral esta presión estará comprendida entre 20 y 45 barías.

En esta primera zona 3, se pone la carga líquida
en contacto con un catalizador de hidrogenación que contiene
por lo menos un metal del grupo VIII de la clasificación
20 de los elementos, pudiendo llevarse a cabo el catalizador
en lecho fijo, en lecho móvil o incluso en suspensión (en el
caso en que se utilizara níquel o cobalto de Raney, por ejem-
plo). El soporte se seleccionará entre aquellos que tienen
una escasa acidez superficial.

25 Estos catalizadores soportados contiene normalmen-
te del 5 al 50% en peso de metal activo.

La velocidad espacial (VVH), es decir el volumen
de carga introducido por litro de catalizador y por hora,
puede estar comprendida entre 0,5 y 5. La VVH dependerá de
30 la actividad del catalizador y del contenido en compuestos

1 insaturados de la carga.

La relación molar hidrógeno sobre hidrocarburos estará comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 1.

5 El efluente de la zona 3 se extrae por el conducto 4.

En la salida de esta zona 3 de reacción, generalmente, se hace un primer fraccionamiento en una zona 5, para, por ejemplo, eliminar por el conducto 6 los productos ligeros y para eliminar por el conducto 7 los productos pesados.

10 La fracción principal (generalmente una fracción $C_6 - C_8$) se introducirá entonces por el conducto 8 a la segunda zona de reacción 9 a una temperatura comprendida generalmente entre 230 y 300°C. La carga y el hidrógeno (introducido por el conducto 10) se pondrán entonces en contacto
15 con un catalizador que contiene por ejemplo, un metal del grupo VI.A de la clasificación periódica de los elementos, bien solo o mezclado con uno o varios metales del grupo VIII. Estos metales se depositan sobre un soporte de superficie generalmente comprendida entre 50 y 250 m²/g. Se preferiran
20 soportes sensiblemente neutros, es decir con una escasa acidez superficial.

En esta zona de reacción 9 la temperatura estará preferentemente comprendida entre 230 y 360°C. Para evitar una elevación demasiado grande de la temperatura motivada por
25 la exotermicidad de la reacción, será posible introducir, por lo menos, en un punto intermedio del lecho catalítico, una fracción de la carga que bien puede ser producida en la primera etapa o provenir de un reciclado.

30 La presión puede estar comprendida entre las 25 y 60 barías. La cantidad de hidrógeno admitida será tal que

1 la relación molar hidrógeno sobre olefinas permanece comprendida entre 5 y 15, y que la presión parcial de hidrógeno a nivel del lecho catalítico estará comprendida entre 8 y 30 barías aproximadamente.

5 La velocidad espacial de la carga (VVH) estará comprendida entre 4 y 20, midiéndose el volumen de carga en forma líquida.

10 Los catalizadores utilizados se emplearán preferentemente en forma sulfurada, pero también pueden utilizarse en forma oxidada.

15 Si se desea mantener una buena sulfuración del catalizador resultará ventajoso mantener una cierta concentración de hidrógeno sulfurado en los gases de reciclado de forma que, por ejemplo la relación volumen $\frac{SH_2}{H_2}$ esté comprendida entre 200 y 4.000 ppm en el reactor 9.

20 La continuación del procedimiento se desarrolla seguidamente como se ha explicado con respecto a la figura 1. La carga desprovista en las zonas 3 y 9 de los hidrocarburos insaturados que contenía se introduce por el conducto 11 sucesivamente en varios reactores de aromatización (en la figura 2 se han representado dos reactores 12 y 13 en lugar de los cuatro reactores de la figura 1). El producto obtenido extraído por el conducto 14, atraviesa una esclusa 15 con miras a eliminar la fracción gaseosa, conteniendo esta fracción en parte hidrógeno que será lo suficientemente puro mediante el simple paso por un refrigerador 16. El hidrógeno purificado de reciclado se envía por el conducto 17 hacia los reactores de aromatización y por el conducto 18 hacia el reactor de hidrodeshidrogenación 28. En la figura 2 no se ha representado el conducto de aporte de hidrógeno fresco ne-

25

30

1 cesario para la puesta en marcha de la reacción de aromati-
zación en los reactores 12 y 13. El producto extraído por
el conducto 19 de la esclusa se envía a una zona de fraccio-
5 namiento 20 (que funciona a una presión sensiblemente idé-
ntica o inferior a la presión que reina en cada reactor de
aromatización) de donde se extrae, por ejemplo, productos
pesados por la columna 22, productos ligeros por el conduc-
to 21, una fracción bencénica por el conducto 27, tolueno
por el conducto 23, que se envía hacia la zona de hidrodese-
10 alquilación y xilenos extraídos solos por el conducto 25 o
extraídos por el conducto 24 y enviados con la fracción to-
luénica, por el conducto 26 hacia la zona 28 de hidrodeseal-
quilación.

15 El producto obtenido en la zona 28, se extrae por
el conducto 29 y se envía a una zona de fraccionamiento 30
de donde se extrae en cabeza productos ligeros por el con-
ducto 31, en el fondo de la columna una fracción reciclada
hacia el reactor de hidrodesealquilación por el conducto 33;
se extrae el producto buscado por el conducto 32.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO I. Este ejemplo ilustra la figura 1

El producto de partida, o carga, es una fracción
de gasolina de primera destilación cuyas características
principales son las siguientes:

- 25
- peso molecular: 92,2
 - densidad a 20°C: 0,702
 - destilación ASTM: punto inicial: 73°C
punto final : 99°C.

Composición ponderal:

- 30
- isopentano + n.pentano 1,59 %

1	- isohexanos + n.hexano	24,22 %
	- isoheptanos + n.heptano	42,55 %
	- ciclopentano	0,13 %
	- metilciclopentano	6,72 %
5	- ciclohexano	5,50 %
	- Σ naftenos en C ₇	15,81 %
	- Σ naftenos en C ₈	0,14 %
	- benceno	1,68 %
	- tolueno	1,66 %
10		<hr/> 100 %

Esta carga se dirige a la sección de aromatización, que comprende 4 reactores en serie de lecho fijo, de volúmenes idénticos, sección, cuyas condiciones operatorias eran las siguientes en cada reactor:

- 15 - presión: 10 barías
- temperatura: 540°C (salvo en el cuarto reactor donde la temperatura es de 570°C).
- caudal horario de carga líquida: 3 veces el volumen del catalizador.
- 20 - relación molar H₂/carga: 6.

Se utiliza un catalizador con la composición ponderal siguiente:

- 25 - 0,6% de platino
- 0,04% de iridio
- 0,04% de plata
- 1,2% de cloro.

El soporte es de alúmina en bolas cuya superficie específica es de 250 m²/g y el volumen poroso de 0,6 cm³ por gramo.

30 El catalizador final tiene una superficie especi-

1 fica de 245 m²/g, un volumen poroso de 0,57 cm³/g y un calor
de neutralización por adsorción de amoniaco de 27 calorías
por gramo a 320°C a 300 Torr de presión.

5 Al comienzo de la reacción, el hidrógeno es hi-
drógeno fresco pero a continuación el hidrógeno utilizado
será exclusivamente hidrógeno de reciclado introducido por
el conducto 3.

El producto que sale del reactor 7 tiene la com-
posición siguiente, fuera de hidrógeno:

10	- C ₁	6,20
	- C ₂	7,80
	- C ₃	8,10
	- C ₄	11,15
	- C ₅	7,85
15	- C ₆	2,26
	- C ₇	0,11
	- ciclopentano	0,09
	- metilciclopentano	0,12
	- benceno	22,13
20	- tolueno	33,14
	- aromáticos en C ₈	0,62
	- aromáticos en C ₉ ⁺	0,43
		<hr/>
		100,00%

25 Los constituyentes hidrocarbonados constituyen el
96,85% en peso de la carga introducida, los 3,15% que quedan
que representan el hidrógeno producido por la reacción, lo
cual corresponde a un porcentaje de transformación del 99,76%
en peso para los naftenos y del 96,58% para las parafinas
en C₆ y C₇.

30 Las selectividades globales en peso son respecti-

1 vamente del 64,5% para los hidrocarburos aromáticos y del 35,5% para el craqueo.

5 Los productos gaseosos del conducto 12 obtenidos después de la separación de las fases gaseosas y líquidas bajo 10 barías y a 5°C y paso por el refrigerador 11 cuya temperatura es del 5°C, tienen la composición siguiente en volumen:

	- hidrógeno	73%
	- C ₁	13,28%
10	- C ₂	7,82%
	- C ₃	4,05%
	- C ₄	1,65%
	- C ₅	0,18%

15 Después de la separación por arrastre de los constituyentes normalmente gaseosos (sobretudo productos de craqueo) el producto se fracciona en la zona 15 que funciona aproximadamente a la misma presión (10 barías) que en los reactores de aromatización. Se obtiene de éste modo en cabeza una fracción que contiene los hidrocarburos no aromáticos (C₃ a C₆), cuya composición se da a continuación, y se obtendrá a distintos niveles de la zona de fraccionamiento, diversas fracciones. A continuación se da la composición ponderal de los hidrocarburos así obtenidos:

	<u>% en peso</u>
25	- benceno 40,10
	- tolueno 58,84
	- aromáticos C ₈ ⁺ 0,24
	- parafinas C ₆ 0,08
30	- parafinas C ₇ 0,74
	<hr/> 100,00

1 El rendimiento de la operación en C_7^+ es del 60,84% en peso. La fracción "ligera" en C_6^- tiene la composición ponderal siguiente:

5	- C_1	12,13
	- C_2	16,88
	- C_3	18,18
	- C_4	22,17
	- C_5	17,75
	- C_6	12,13
10	- C_7	0,13
	- naftenos C_5 y C_6	0,63
		<hr/>
		100,00

15 La fracción bencénica, extraída por el conducto 18, representa el 21,50% en peso de la carga inicial sometida a la aromatización. Este benceno tiene las características siguientes:

- punto de cristalización: $5,43^{\circ}C$.
- no aromáticos; 0,076% en peso
- tolueno: 68 ppm.
- 20 - azufre total: 1 ppm.

Las fracciones (recogidas por separado o juntas) que contiene tolueno (conducto 20), aromáticos en C_8 (conducto 21) y aromáticos en C_9 (conducto 22) se juntan en una fracción de composición ponderal siguiente:

25	- benceno	0,30
	- tolueno	97,00
	- aromáticos en C_8	1,80
30	- aromáticos en C_9	0,90

1

Esta fracción se envía al reactor de hidrodésalquilación 24.

5

Se entiende que en el caso en que la recuperación de los xilenos se revele económicamente interesante se pueden obtener directamente de esta columna (conducto 30). Este caso se expondrá en el ejemplo 2 donde se trata una fracción procedente de un craqueo a vapor.

10

La fracción aromática a hidrodésalquilar se envía a un reactor 24 que contiene un catalizador de hidrodésalquilación.

15

El catalizador incluye un 15% de cobalto y un 3% de cinc. El catalizador tiene una superficie específica de 9,5 m²/g, un volumen poroso del 0,7 cm³/g y un calor de neutralización de 3,5 cal/g² en las condiciones indicadas anteriormente.

20

Las condiciones operatorias son las siguientes:

- temperatura: 550°C.

- presión: 10 barías

- VVH: 4 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora.

- caudal relativo de hidrógeno: 5,7 moles por mol de hidrógeno.

25

El hidrógeno necesario en esta operación es el que se ha producido durante la aromatización.

30

En efecto, por un parte los gases de reciclado tienen un contenido en hidrógeno del orden del 73% en volumen. De este modo el hidrógeno tiene una pureza suficiente para ser utilizado en la hidrodésalquilación. Por otra parte, el hidrógeno producido durante la aromatización es del orden de los 1,57 moles por 100 g de carga introducida; ahora bien

1 para esta misma cantidad de carga, se obtienen 32,23 g de tolueno es decir 0,35 moles de tolueno.

5 Este tolueno, para transformarse en benceno y metano, consumirá teóricamente 0,35 moles de hidrógeno. Como se puede observar, la cantidad de hidrógeno disponible es ampliamente suficiente (aproximadamente 5 veces superior a la cantidad necesaria). Después de la reacción, se estabiliza el producto para separar los productos normalmente gaseosos (hidrógeno, metano, etano, etc...).

10 El producto antes de la estabilización tenía la composición ponderal siguiente:

15	- C ₁	12,50
	- C ₂	0,20
	- C ₃	0,20
	- benceno	45,60
	- tolueno	41,49
	- C ₈ ⁺	< 0,10

Después de la estabilización, la composición ponderal del producto es la siguiente:

20	- benceno	52,40
	- tolueno	47,60
	- C ₈ ⁺	< 0,10

25 En esta etapa de hidrodessalquilación, la conversión del tolueno y C₈⁺ es del 58,2%.

El rendimiento molar en benceno es del 53,8 %

El craqueo representa el 7,5%

Y la selectividad en benceno es del 92,5%.

EJEMPLO 2. Este ejemplo ilustra la figura 2.

30 Se trata una gasolina de craqueo a vapor con la composición ponderal siguiente:

- | | | |
|---|----------------------|-------|
| 1 | - parafinas | 4,2% |
| | - monoolefinas | 7,8% |
| | - aromáticos | 56,8% |
| | - naftenos | 12,3% |
| 5 | - diolefinas | 8 % |
| | - cicloolefinas | 4,1% |
| | - alquenilaromáticos | 6,8% |

Sus características principales son las siguientes:

- | | | |
|----|-----------------------------|-------|
| 10 | - densidad a 15°C | 0,811 |
| | - destilación ASTM | |
| | . punto inicial | 37°C |
| | . punto final | 186°C |
| | - índice de bromo | 59 |
| 15 | índice de anhídrido maleico | 87 |

~~- gomas potenciales 9.400 mg/100 cm³~~

- | | | |
|--|------------------------|------------------|
| | - periodo de inducción | 85 minutos |
| | - azufre total | 430 ppm en peso. |

20 Esta gasolina se hace pasar por la unidad 3 donde se hidrogena selectivamente, en presencia de un catalizador al 10% de níquel sobre alúmina, en las condiciones operativas siguientes:

- | | | |
|----|--------------------------------|---|
| 25 | - temperatura | 140°C. |
| | - presión absoluta | 28 kg/cm ² |
| | - caudal volumétrico horario | 2 volúmenes por volumen de catalizador. |
| 30 | - presión parcial de hidrógeno | 12 kg/cm ² |

1

- relación molar hidrógeno/
hidrocarburo 0,5 a la entrada del
reactor.

5

El producto que sale del reactor se fracciona en
el dispositivo 5:

- una fracción ligera (C₅ principalmente) se eli-
mina en la cabeza de la columna por el conducto 6; su índice
de anhídrido maleico es inferior a 15, por consiguiente puede
ser mezclada con gasolina y valorizada como carburante o re-
cibir otras aplicaciones petroquímicas.

10

- una fracción C₉⁺ se recoge en el fondo de la
columna (conducto 7), su índice de anhídrido maleico es in-
ferior a 5; igualmente puede valorizarse como carburante o
recibir otras aplicaciones petroquímicas, pero la fracción
también puede, sin que tenga que ser recogida en el fondo de
la columna, ser tratada conjuntamente con la fracción C₆-C₈.

15

- la fracción intermedia C₆-C₈ tenía la composi-
ción ponderal siguiente:

20

. monoolefinas	4,6%
. benceno	53,4%
. tolueno	18,7%
. xilenos	2,75%
. etilbenceno	0,75%
. parafinas	4,4%
. naftenos	15,4%

25

Sus características principales eran las siguien-
tes:

30

- índice de bromo	8
- índice de anhídrido maleico	1

1

- destilación ASTM
 - . punto inicial 54°C
 - . punto final 149°C
- gomas potenciales nulas

5

- azufre total 380 ppm en peso.

Esta fracción intermedia se utiliza para alimentar por el conducto 8 con hidrógeno, el reactor 9 de una segunda unidad; este reactor contiene dos lechos de un catalizador que incluye 2,5% en peso de óxido de cobalto y 12% de óxido de molibdeno depositados sobre una alúmina que tiene una superficie específica media de 50 m²/g, El primer lecho representa 1/4 de volumen catalítico total y el segundo-lecho 3/4 de éste volumen.

10

Las condiciones operatorias eran las siguientes:

15

- temperatura 340°C.
- presión total 40 kg/cm²
- caudal volumétrico horario de carga 4 volúmenes por volumen de catalizador
- presión parcial de hidrógeno 18 kg/cm².

20

Después de la liberación de los constituyentes normalmente gaseosos, es decir del hidrógeno y de las impurezas que contiene (metano, etano, propano), y del hidrógeno sulfurado, el producto P que sale del reactor tenía la composición ponderal siguiente:

25

- monoolefinas 0 %
- benceno 52,9%
- tolueno 18,2%
- xilenos 2,65%
- etilbenceno 0,65%

30

1

- parafinas 9 %
- naftenos 16,6%

Sus características principales eran las siguientes:

5

- índice de bromo < 0,2
- índice de abhidrido maleico nulo
- gomas potenciales nulas
- destilación ASTM

10

- . punto inicial 52°C
- . punto final 151°C
- azufre total 2 ppm en peso.

La composición ponderal detallada de este producto P era la siguiente:

15

Parafinas

- C₅ vestigios
 - C₆ 0,40
 - C₇ 3,90
 - C₈ 4,70
- } 9%

20

Naftenos

- C₅ vestigios
 - C₆ 9
 - C₇ 6
 - C₈ 1,6
- } 16,6%

25

Aromáticos

- benceno 52,9
 - tolueno 18,2
 - meta + para xilenos 2,2
 - ortoxileno 0,45
 - etilbenceno 0,65
- } 74,4%

30

1 Esta carga se dirige hacia la sección de aromati-
zación (reactores 12 y 13 de lecho fijo, de volúmenes idé-
nticos), cuyas condiciones operatorias son las siguientes:

- 5
- presión: 10 barías
 - temperatura: 540°C en el primer reactor, y
570°C en el segundo reactor.
 - caudal horario de carga líquida: 3 veces el vo-
lumen del cata-
lizador.

10 - relación molar H₂/carga: 6.

Se utiliza un catalizador con la composición pon-
deral siguiente:

- 15
- 0,6 % de platino
 - 0,04% de iridio
 - 0,04% de oro
 - 1,2 % de cloro.

20 El soporte está constituido por bolas de alúmina
de 250 m²/g de superficie específica y con un volumen poroso
de 0,6 cm³ por gramo. El catalizador final tiene una superfi-
cie específica de 245 m²/g, un volumen poroso de 0,57 cm³/g
y un calor de neutralización por adsorción de amoniaco de
27 calorías por gramo a 320°C a 300 Torr de presión.

25 El producto que sale del segundo reactor 13, por
el conducto 14 tiene la composición ponderal siguiente, fue-
ra de hidrógeno:

- 30
- | | |
|----------------------------|-------|
| - parafinas C ₁ | 1,65% |
| - parafinas C ₂ | 1,85% |
| - parafinas C ₃ | 1,95% |
| - parafinas C ₄ | 2,55% |
| - parafinas C ₅ | 2,39% |

1	- ciclopentano	0,14%
	- benceno	69,9 %
	- tolueno	21,00%
	- xilenos	2,47%
5	- etilbenceno	0,50%

Los productos hidrocarbonados constituyen el 99,43% en peso de la carga introducida en el reactor 12, siendo la diferencia al 100% o sea el 57% (en peso) el hidrógeno producido durante la reacción; se consigue pues un porcentaje de transformación del 99,15% para los naftenos y del 100% para las parafinas. Las selectividades globales son respectivamente, en peso, del 66,6% para los hidrocarburos aromáticos y del 33,4% para el craqueo.

En la esclusa 15 se separan unos productos gaseosos de craqueo, con la composición ponderal siguiente (fuera hidrógeno):

	- metano	34 %
	- C ₂	33 %
	- C ₃	21 %
20	- C ₄	9,9%
	- C ₅	2,1%

El hidrógeno presente en estos productos gaseosos, tiene una pureza del 80% después de su paso por el refrigerador 16 que funciona a 6°C. Una parte vuelve a los reactores de aromatización por el conducto 17, otra parte por el conducto 18, se introduce en el reactor de hidrodesealquilación 28.

El producto extraído por el conducto 19 se fracciona en la zona 20; en cabeza, se obtiene una fracción C₃ a C₆ no aromática con la composición ponderal siguiente:

1	- C ₁	0,1 %
	- C ₂	3,3 %
	- C ₃	16,6 %
	- C ₄	33,6%
5	- C ₅	35,0 %
	- C ₆	10,- %

Igualmente se obtiene una fracción que contiene exclusivamente benceno el cual tiene las características siguientes:

10	- Punto de cristalización	5,44°C
	- no aromáticos	0,074% en peso
	- tolueno	65 ppm en peso
	- azufre total	< 1 ppm en peso

Este benceno es recuperado tal cual a título de producto.

Se obtiene todavía una fracción de xilenos (conducto 25) que tiene como impurezas:

20	- tolueno	800 ppm en peso
	- no aromáticos	500 ppm en peso
	- azufre total	< 2 ppm en peso

En el presente ejemplo, los xilenos que corresponden a las especificaciones (99,6% de pureza) se separan y se recogen a título de producto.

Igualmente se obtiene una fracción de tolueno, la cual es enviada por los conductos 23 y 26 hacia la zona de hidrodesalquilación 28.

La carga, a la entrada de la zona de hidrodesalquilación tenía la composición ponderal siguientes:

30	- benceno	0,3 %
	- tolueno	99,1 %

1

- aromáticos en C_8 0,3 %
- parafinas 0,3 %

5

Esta carga se somete a las mismas condiciones operatorias que las que se han descrito en el ejemplo I en presencia de un catalizador que incluye un 15% de cobalto y un 3,5% de cadmio. Este catalizador tiene una superficie específica de 9,5 m²/g, un volumen poroso del 0,7 cm³/g y un calor de neutralización del 3,5 cal/g² en las condiciones indicadas anteriormente.

10

Aunque, en el caso de este segundo ejemplo la cantidad de hidrógeno producida, en el transcurso de la aromatización es menor que en el ejemplo 1, a saber:

15

- 0,28 moles de hidrógeno por 100 g de carga (1,57 moles en el ejemplo I), esta cantidad es no obstante todavía lo suficientemente amplia puesto que aquí solo hay 0,23 moles de tolueno a hidrodeshalquilar por 100 gramos de carga.

20

El producto obtenido, después de la reacción, tenía la composición ponderal siguiente (excepto hidrógeno):

- metano 11,80 %
- C_2 0,10 %
- C_3 0,10%
- benceno 46,40 %
- tolueno 41,60 %

25

La composición ponderal del producto obtenido, viene a ser, después de la eliminación de los productos normalmente gaseosos:

30

- benceno 52,70 %
- tolueno 47,30%
- C_8^+ < 0,10

1 La conversión del tolueno llega al 58,1 %
El rendimiento molar en benceno es del 54,8 %
El craqueo es del 5,8 %
Y la selectividad en benceno es del 94,2 %

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

REIVINDICACIONES

10 1. Procedimiento de producción de hidrocarburos aromáticos a partir de gasolinas insaturadas o no, en el cual, después de haber eliminado de estas gasolinas, si es que las contienen, sus diolefinas y sus olefinas, se las hace circular por al menos dos zonas de reacción, denominadas de aromatización, situadas en serie, en presencia de hidrógeno, siendo este hidrógeno, salvo al comienzo de la reacción, esencialmente hidrógeno llamado de reciclado el cual se definirá a continuación, y en presencia de un catalizador que incluye (a) un soporte, (b) del 0,1 al 10% de por lo menos un halógeno en peso con relación al soporte del catalizador y (c) por lo menos dos metales, o compuestos metálicos, de los cuales uno por lo menos se escoge entre los metales nobles de la familia del platino, encontrándose la concentración de este metal comprendida entre 0,01 y 5% en peso con relación al soporte del catalizador, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 400 y 600°C, encontrándose comprendida la temperatura de por lo menos la última zona de reacción atravesada por la carga entre 480 y 600°C, a una presión sensiblemente la misma en cada una de las zonas de reacción llamadas de aromatización y comprendida entre 1 y 30 kg/cm², con un caudal volumétrico horario de carga líquida, del orden de 0,1 a 10 veces el volumen del catalizador,

15
20
25
30

1
5
10
15
20
25
30

siendo la relación molar hidrógeno/hidrocarburos del orden de 0,5 a 20, procedimiento en el cual a continuación del efluente de la última zona de reacción atravesada por la carga se trata con el fin de eliminar de él una fracción de vapor la cual se somete a un enfriamiento a una temperatura comprendida entre -15 y $+15^{\circ}\text{C}$ con el fin de recoger una corriente de hidrógeno llamada "hidrógeno de reciclado" cuya pureza es superior al 70% en volumen, volviéndose a enviar una parte por lo menos de este hidrógeno de reciclado hacia al menos una de las zonas de reacción llamadas de aromatización, procedimiento en el cual el mencionado efluente, después de la eliminación de la indicada fracción de vapor, se somete a un fraccionamiento a una presión sensiblemente igual o inferior a la que reinaba en las zonas de reacción llamadas de aromatización, con miras a recuperar por lo menos una fracción aromática a título de producto y por lo menos una fracción constituida al menos de un hidrocarburo alquilaromático, enviándose esta última fracción a por lo menos una zona de hidrodésalquilación, donde esta fracción es tratada en presencia de hidrógeno, constituyendo exclusivamente este hidrógeno una parte de por lo menos una corriente de hidrógeno llamada "hidrógeno de reciclado", en presencia de un catalizador el cual, por una parte incluye un soporte y por lo menos dos metales o compuestos de metales y por otra parte tiene una superficie específica comprendida aproximadamente entre 1 y 100 m^2/g y un volumen poroso comprendido entre aproximadamente 0,2 y 1,0 cm^3/g , realizándose la etapa de hidrodésalquilación a una temperatura comprendida entre 400 y 650°C , encontrándose comprendida la velocidad espacial entre 1 y 10, estando comprendida la relación hi-

1 drógeno/hidrocarburos, expresada en mol por mol, entre 1 y
30 kg/cm², siendo la mencionada presión en la o las zonas de
hidrodesalquilación sensiblemente igual o inferior a la pre-
5 sión que reina en cada una de las zonas de reacción llamadas
de aromatización.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el
cual la temperatura de por lo menos la última zona de reac-
-eión, llamada de aromatización, que es atravesada por la
carga, se encuentra comprendida entre 500 y 585°C.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en
el cual la temperatura se encuentra comprendida entre 540 y
580°C.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, en
el cual el efluente de la última zona de reacción llamada
15 de aromatización es tratado con el fin de eliminar de el
una fracción de vapor la cual se somete a un enfriamiento
a una temperatura comprendida entre -10 y +10°C.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en
el cual la temperatura de enfriamiento se encuentra compren-
20 dida entre -4 y +8°C.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el
cual la presión en cada una de las zonas de reacción llama-
das de aromatización y en la o las zonas de hidrodesalquila-
ción se encuentra comprendida entre 5 y 20 kg/cm².

25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el
cual, el catalizador, utilizado en la o las zonas de hidro-
desalquilación, tiene una superficie específica comprendida
entre 5 y 80 m²/g y un volumen poroso comprendido entre 0,3
y 0,8 cm³/g.

30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el

1 cual, el catalizador, utilizado en la o las zonas de hidro-
desalquilación, tiene un calor de neutralización por adsor-
ción de amoniaco inferior a 10 calorías por gramo de catali-
zador a 320°C a 300 mm de mercurio.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 6, en el
cual, la presión en la o las zonas de hidrodésalquilación
es sensiblemente igual a la que existe en cada una de las
zonas de reacción llamadas de aromatización.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en
el cual el catalizador utilizado en la o las zonas de hidro-
desalquilación incluye, en peso de catalizador, de 0,05 al
20% de cobalto y del 0,8 al 17% de un metal adicional selec-
cionado entre el cinc, cadmio, galio, indio, germanio, man-
ganeso, cobre, plata, oro, niobio y circonio.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en
el cual el soporte del catalizador de aromatización es alú-
mina.

20 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en
el cual la temperatura de por lo menos la última zona de reac-
ción, llamada de aromatización, atravesada por la carga se
encuentra por una parte comprendida entre 540 y 580°C y por
otra parte superior a la temperatura de la o de las otras
zonas de reacción llamadas de aromatización.

25 13. Procedimiento de producción de hidrocarburos
aromáticos a partir de gasolinas insaturadas o no, en el cual,
después de haber desprovisto a estas gasolinas, si las con-
tienen, de sus diolefinas y de sus olefinas, se las hace
circular por al menos dos zonas de reacción, llamadas de
aromatización, situadas en serie, en presencia de hidrógeno,
30 siendo esencialmente éste hidrógeno, salvo al comienzo de la

1 reacción, hidrógeno llamado de reciclado el cual se definirá
a continuación, y en presencia de un catalizador que incluye
(a) un soporte de alúmina, (b) del 0,1 al 10% de por lo
5 menos un halógeno en peso con relación al soporte del cata-
lizador, (c) del 0,005 al 2% de platino en peso con relación
al soporte del catalizador, (d) del 0,02 al 0,1% en peso con
relación al soporte del catalizador, de un metal selecciona-
do entre el iridio y el rodio y (e) del 0,02 al 0,1%, en
10 peso con relación al soporte del catalizador de un metal
seleccionado entre el cobre, la plata, el oro y el manganeso,
a una temperatura comprendida entre aproximadamente 400 y
600°C, siendo la temperatura de por lo menos la última zona
de reacción atravesada por la carga por una parte compendi-
da entre 540 y 580°C y por otra parte superior a la tempera-
15 tura de la o de las demás zonas de reacción llamadas de aro-
matización, bajo una presión comprendida entre 5 y 20 kg/cm²,
con un caudal volumétrico horario de carga líquida, del orden
de 0,1 a 10 veces el volumen del catalizador, siendo la rela-
ción molar hidrógeno/hidrocarburos del orden de 0,5 a 20,
20 procedimiento en el cual a continuación del efluente de la
última zona de reacción atravesada por la carga, se trata
para eliminar de él una fracción de vapor la cual se somete
a un enfriamiento a una temperatura comprendida entre -10 y
+10°C con el fin de recoger una corriente de hidrógeno lla-
25 mada "hidrógeno de reciclado" cuya pureza es superior al
70% en volumen, volviéndose a enviar una parte por lo menos
de éste hidrógeno de reciclado hacia la primera de las zonas
de reacción llamadas de aromatización atravesada por la car-
ga, procedimiento en el cual el mencionado efluente, después
30 de la eliminación de la indicada fracción de vapor, se some-

1 te a un fraccionamiento a una presión sensiblemente igual o inferior a la que reinaba en las zonas de reacción llamadas de aromatización, con miras a recuperar por lo menos una fracción aromática a título de producto y por lo menos una

5 fracción constituida al menos por un hidrocarburo alquil-aromático, enviándose esta última fracción a por lo menos una zona de hidrodeshidrogenación, donde esta fracción se trata en presencia de hidrógeno, siendo este hidrógeno exclusivamente una parte al menos de la corriente de hidrógeno llamado "hidrógeno de reciclado", en presencia de un catalizador el cual, por una parte incluye un soporte y por lo

10 menos dos metales o compuestos metálicos y por otra parte tiene una superficie específica comprendida aproximadamente entre 5 y 80 m²/g, un volumen poroso comprendido entre

15 aproximadamente 0,3 y 0,8 cm³/g y un calor de neutralización por adsorción de amoníaco inferior a 10 calorías por gramo de catalizador a 320°C a 300 mm de mercurio, realizándose la etapa de hidrodeshidrogenación a una temperatura comprendida entre 400 y 650°C, estando la velocidad espacial comprendida entre 1 y 10, expresándose la relación hidrógeno/

20 hidrocarburos en mol por mol, encontrándose comprendida entre 1 y 10, estando comprendida la presión entre 5 y 20 kg/cm², siendo la mencionada presión en la o las zonas de hidrodeshidrogenación sensiblemente igual o inferior a la presión sensiblemente idéntica que reina en cada una de las

25 zonas de reacción llamadas de aromatización.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el cual el catalizador utilizado en las zonas de reacción llamadas de aromatización, incluye además del 0,1 al 0,4% de cobalto en peso con relación al soporte del catalizador.

30

1
15. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer sobre la Patente de Invención - que se solicita por: PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS A PARTIR DE GASOLINAS INSATURADAS O NO.

5
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cincuenta y cuatro páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

10
Madrid, 24 de marzo de 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15


20

25

30

