

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
 Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	475.923
FECHA DE PRESENTACION	12-12-1978

ⓐ A1



PATENTE DE INVENCION

ⓐ PRIORIDADES:	ⓑ FECHA	Ⓒ PAIS
ⓑ NUMERO		

Ⓓ FECHA DE PUBLICIDAD	ⓔ CLASIFICACION INTERNACIONAL	ⓖ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

ⓗ TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA DESHIDROGENAR UN MATERIAL DE CARGA HIDROCARBONADO QUE CONTIENE PARAFINAS NORMALES"

ⓓ SOLICITANTE (ES)

UOP INC. (case 1824)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.

ⓓ INVENTOR (ES)

Mark Carney Anderson

ⓓ TITULAR (ES)

ⓓ REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.617)

El procedimiento de la presente invención puede emplearse adecuadamente para mejorar la deshidrogenación de parafinas normales que tienen de tres a veinte átomos de carbono por molécula, pero se dirige más particularmente a la producción de monoclefinas lineales a partir de hidrocarburos parafínicos que contienen de seis a dieciocho átomos de carbono por molécula. Las parafinas de cadena más larga, que tienen de once a dieciocho átomos de carbono por molécula, se deshidrogenan más ventajosamente a las correspondientes monoclefinas lineales, destinadas al empleo en la fabricación de detergentes biodegradables. Hay otros usos numerosos de los hidrocarburos olefínicos en las industrias del petróleo y petroquímica. Por ejemplo, el propileno se emplea ampliamente en la fabricación de alcohol isopropílico, propileno dímero, trímero y tetrámero, cumeno, polipropileno, y en la síntesis de isopreno. El buteno tiene un amplio uso en polímeros y en gasolina de productos de alcoholación, en la fabricación de polibutenos, butadieno, aldehidos, alcoholes y como agentes de reticulación para polímeros. Los pentenos se emplean primordialmente en síntesis orgánica, o como agente de mezcla para gasolinas de alto octanaje. Las olefinas que tienen de seis a diez átomos de carbono tienen un uso muy extendido en la preparación de aromas, colorantes, resinas, plastificantes y medicinas, y en síntesis orgánica. Estos usos de las olefinas, particularmente los destinados a la fabricación de detergentes, requieren generalmente materiales de alimentación monoclefinicos lineales puros, virtualmente exentos de diolefinas, monoclefinas no lineales, y compuestos aromáticos.

5

10

15

20

25

30

El material de alimentación del presente procedimiento es un concentrado de parafinas normal sustancialmente pura. Dentro del intervalo de tres a 20 átomos de carbono por molécula, el material de alimentación de nueva aportación puede concentrarse selectivamente en una sola especie, por ej. heptano normal, o en dos o más, tales como hexano, heptano y octano. Como los detergentes biodegradables se preparan de modo preferente a partir de monoclefinas de cadenas relativamente larga, un material de alimentación preferido esté constituido por parafinas normales que tienen de once a dieciocho átomos de carbono por molécula.

Las parafinas de peso molecular inferior, propeno y butano, que se encuentran en abundancia en los gases de salida de diversas operaciones de refinado de petróleo, son materiales de alimentación adecuados para el presente procedimiento en combinación. Pueden obtenerse hidrocarburos normalmente líquidos, que tienen de cinco a nueve átomos de carbono por molécula, a partir de fracciones de nafta directas, o craqueadas catalíticamente. Los destilados del intervalo de ebullición del queroseno y el gasoil constituyen una fuente adecuada de los hidrocarburos parafínicos que tienen de diez a alrededor de veinte átomos de carbono por molécula. Dado el hecho de que el material de alimentación es un concentrado de parafina normal sustancialmente pura, las no normales se separan generalmente de las corrientes de alimentación propuestas anteriormente; esto puede efectuarse por medio de un proceso de adsorción-separación empleando un tamiz molecular zeolítico que adsorbe selectivamente parafinas normales,

rechazando al mismo tiempo sus correspondientes isómeros. Se entiende que ni el material de alimentación ni la fuente concreta del mismo limitan el campo de la presente invención.

5

10

15

20

25

30

En breves palabras, el concentrado de parafina normal se hace reaccionar en una zona de reacción de deshidrogenación catalítica, en una atmósfera de hidrógeno, en condiciones de trabajo seleccionadas para producir las correspondientes monoolefinas lineales. El efluente de producto se separa, generalmente en una zona de separación de alta presión, para dar (1) una fase de hidrocarburos normalmente líquidos que contiene hidrocarburos monoolefínicos y parafinas normales de la corriente de alimentación que no han reaccionado, y (2) una fase principalmente de vapor rica en hidrógeno. La primera corriente se separa, preferiblemente en una zona de adsorción-separación de tamiz molecular que más adelante se describe con detalle, para recuperar el producto monoolefínico deseado y dar una corriente de recirculación de parafinas normales sin reaccionar. Hasta ahora, la fase de vapor, después de poner en comunicación con la atmósfera una parte para separar el hidrógeno en exceso del sistema, se recirculaba directamente a la zona de deshidrogenación. Como esta fase de vapor contiene olefinas, algunas de las cuales tienen el mismo número de átomos de carbono por molécula que las parafinas normales de la corriente de alimentación, la carga que va a la zona de deshidrogenación está contaminada, y el efluente de la misma contendrá compuestos aromáticos y diolefinas indeseables. Según la presente invención, la fase de vapor se introduce en una

5

10

zona de reacción catalítica de tratamiento hidrogenante suave en la que tales olefinas se saturan. De modo similar, el concentrado parafínico normal que no ha reaccionado, destinado a recirculación a la zona de reacción de deshidrogenación, contendrá pequeñas cantidades de material olefínico; por lo tanto, se introduce también en primer lugar en la zona de tratamiento hidrogenante. El tratamiento hidrogenante se efectúa en condiciones de trabajo suaves que no induzcan reacciones de craqueo que causen la degradación de los componentes parafínicos en la corriente de alimentación.

15

Un objeto principal de la invención es proporcionar un procedimiento más eficaz y económico para la producción y recuperación de monoolefinas lineales. Un objetivo cerolario es aumentar la eficacia de una zona de reacción de deshidrogenación catalítica.

20

Más específicamente, un objeto es aumentar la cantidad de producto monoolefínico lineal que sale de una zona de reacción de deshidrogenación, por medio de una técnica que disminuye la cantidad de diolefinas y compuestos aromáticos contenida en el mismo.

25

30

Por lo tanto, en una de sus realizaciones, la invención se refiere a un procedimiento para deshidrogenar un material de alimentación de hidrocarburo, que contiene parafinas normales que tienen de 3 a 20 átomos de carbono por molécula, que comprende las operaciones de: (a) hacer reaccionar dicho material de alimentación e hidrógeno, en una zona de reacción de deshidrogenación, en condiciones de deshidrogenación seleccionadas para convertir hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos monoolefi-

nicos; (b) separar el efluente resultante de la zona de deshidrogenación, en una primera zona de separación, en condiciones de separación que dan (1) una fase rica en hidrógeno, principalmente vapor, que contiene hidrocarburos olefínicos, y (2) una segunda fase que contienen hidrocarburos monoolefínicos y parafinas normales sin reaccionar; (c) separar dicha segunda fase, en una segunda zona de separación, para (1) recuperar dichos hidrocarburos monoolefínicos, y (2) proporcionar un concentrado de parafinas normales que contiene hidrocarburos olefínicos; (d) hacer reaccionar al menos una parte de dicha fase de vapor rica en hidrógeno, en una zona de tratamiento hidrogenante, en condiciones de tratamiento hidrogenante seleccionadas para saturar los hidrocarburos olefínicos que contiene; y (e) introducir el efluente resultante, sustancialmente exento de olefinas, procedente de dicha zona de tratamiento hidrogenante, en dicha zona de reacción de deshidrogenación.

En una realización preferida, dicho concentrado de parafinas normales, que contiene hidrocarburos olefínicos, se introduce en dicha zona de reacción de tratamiento hidrogenante. Preferiblemente, la segunda zona de separación es una zona de adsorción-separación que tiene dispuesto en ella un tamiz molecular de aluminosilicato cristalino zeolítico.

La presente combinación se basa en el reconocimiento del hecho de que la fase de vapor recirculada rica en hidrógeno que va a una zona de deshidrogenación catalítica contiene suficiente cantidad de hidrocarburos olefínicos, en el intervalo del número de átomos de car-

bono de la corriente de alimentación, para perjudicar a la calidad del efluente de producto deseado monoolefínico lineal. Así pues, según la invención, la fase de vapor recirculada se somete a una operación de tratamiento hidrogenante suave para la saturación de olefinas y la producción de más parafinas normales en la corriente de alimentación. Además, como la separación del efluente de la zona de reacción de deshidrogenación da como resultado un concentrado de parafinas sin reaccionar que contiene olefinas producto, las parafinas sin reaccionar se someten también a un tratamiento hidrogenante suave antes de recircularlas a la zona de deshidrogenación.

Considerando primero la reacción de deshidrogenación, la patente de los Estados Unidos nº 3.293.319 se refiere principalmente a la producción de mono-olefinas a partir de parafinas que contienen tres o más átomos de carbono por molécula. La invención implica la adición de arsénico, antimonio y/o bismuto a un material compuesto catalítico de alúmina, litio y un componente metálico del Grupo VIII, particularmente un metal noble tal como platino. La adición del atenuador metálico del Grupo V-A inhibe las reacciones de isomerización y/o craqueo. La patente de los Estados Unidos nº 3.360.586 es similar, excepto que se aumenta la velocidad especial horaria de líquido a un intervalo de alrededor de 12,0 a alrededor de 40,0, y las reacciones se efectúan en presencia de al menos 400 ppm en peso de agua añadida. En ambas técnicas descritas, la presión de la zona de reacción se mantiene por medio de una recirculación de hidrógeno a presión; sin embargo, no se reconoce el hidrógeno de recircu

lación que contiene hidrocarburos olefínicos, ni se dice nada de la necesidad de hidrogenarlo antes de su introducción en la zona de reacción de deshidrogenación. Las patentes de los Estados Unidos Nos. 3.448.165 y nº 5 3.917.540 insisten en lo antedicho, con la excepción de que la última se refiere directamente a un material compuesto catalítico de deshidrogenación que lleva incorporado un componente metálico del Grupo VII-B.

La adsorción-separación en fase líquida de olefinas normales que tienen de alrededor de diez a alrededor de 20 átomos de carbono por molécula, a partir de una mezcla de las mismas con parafinas normales, es el objeto principal de la patente de los Estados Unidos nº 10 3.510.423. El adsorbente es una zeolita de tipo X ó tipo Y que contiene al menos un catión seleccionado de los metales de los Grupos I-A, I-B, II-A y II-B. Las condiciones de trabajo impuestas a la columna de adsorción incluyen una temperatura en el intervalo de 25°C a alrededor de 150°C, y una presión desde la atmosférica a alrededor de 35 atmósferas. Se describe el uso de un efluente de la zona de deshidrogenación normalmente líquido como carga para la columna de adsorción. No se discute la disposición del resto del efluente de producto de la reacción de deshidrogenación; no hay, por lo tanto, indicación 15 ninguna de que el mismo se someta a tratamiento hidrogenante y se recircule, al menos en parte, a la zona de reacción. Además, no hay indicación ninguna de que se haga pasar el producto de refino parafínico normal a la zona de deshidrogenación, ni de su tratamiento hidrogenante antes de hacer lo anterior. 20 25 30

La patente de los Estados Unidos nº 3.649.176 se refiere a un método de preparación de un material zeolítico de tipo X sometido a intercambio con cobre. Se pretende que este adsorbente se emplee en la separación de monoolefinas que tienen de 10 a alrededor de 20 átomos de carbono por molécula, de parafinas normales. El procedimiento es el objeto de la patente de los Estados Unidos nº 3.718.580.

La patente de los Estados Unidos nº 3.617.504 describe una combinación de (1) una deshidrogenación de parafinas normales en el intervalo de números de átomos de carbono de 6 a 20 átomos de carbono, (2) recirculación de una parte de la fase de vapor rica en hidrógeno separada del efluente de la zona de deshidrogenación, (3) adsorción-separación de las mono-olefinas deseadas de las parafinas sin reaccionar, y (4) recirculación del producto de refino parafínico normal a la zona de reacción de deshidrogenación. La fase de vapor separada rica en hidrógeno procedente de la zona de separación pasa directamente a la zona de deshidrogenación. Igualmente, la corriente de producto de refino parafínico normal de la zona de adsorción-separación se recicla para combinarse con la alimentación de nueva sportación que va a la zona de reacción de deshidrogenación. Es notable el hecho de que estas corrientes se hacen volver a la zona de deshidrogenación sin el provecho de un tratamiento hidrogenante catalítico intermedio para la saturación de olefinas.

La patente de los Estados Unidos nº 3.201.344 se refiere específicamente a un procedimiento

en combinación que implica la hidrogenación y la adsorción-separación para refinar aceites lubricantes de hidrocarburo. La adsorción-separación se efectúa empleando un tamiz molecular 13X o 10X para rechazar, como corriente de producto de refino, los hidrocarburos de cadena ramificada, los compuestos cíclicos polinucleares y los compuestos cíclicos polisustituídos por alcohol, que son componentes menos deseables de los aceites lubricantes. Antes de la separación adsorbente, el material de aceite lubricante se somete a una hidrogenación para saturar los hidrocarburos aromáticos y olefínicos y dar los componentes parafínicos y nafténicos, más deseables, del aceite lubricante. El pretratamiento hidrogenante se efectúa al parecer en una operación en fase líquida.

La patente de los Estados Unidos nº 3.239.455 se refiere fundamentalmente a la recuperación de hidrocarburos alifáticos normales que hierven en el intervalo de ebullición del queroseno, para su uso final en la fabricación de detergentes. La hidrogenación del material de alimentación de nueva aportación se efectúa para eliminar los compuestos nitrogenosos y sulfurados, y para saturar los hidrocarburos olefínicos y aromáticos. El pretratamiento de hidrogenación se efectúa en fase líquida.

En estas referencias de la técnica anterior últimamente citadas, el tratamiento hidrogenante se efectúa para reducir el contenido de compuestos aromáticos y olefínicos del material de carga de la zona de adsorción-separación zeolítica, con lo que se recuperan parafinas normales (extracto) a partir de isoparafinas (producto de refino). El tratamiento hidrogenante del material de ali-

mentación de la zona de adsorción-separación del presente procedimiento destruiría enteramente su función pretendida de recuperar mono-olefinas (extracto) a partir de una mezcla de las mismas con parafinas normales (producto de refino).

5

El procedimiento en combinación de la presente invención va destinado a aplicarse a la producción y recuperación de monoolefinas lineales. La producción se efectúa deshidrogenando parafinas normales del mismo número de átomos de carbono que la monoolefina deseada; la recuperación del producto se realiza empleando una adsorción-separación con aluminosilicato cristalino, en la que el adsorbente de tamiz molecular seleccionado retiene las olefinas (extracto) y rechaza las parafinas normales que no han reaccionado (producto de refino). O bien el producto de refino parafínico que no ha reaccionado, o la fase de vapor rica en hidrógeno separada del efluente de producto deshidrogenado, pueden someterse a tratamiento hidrogenante antes de ser reciclados a la zona de reacción de deshidrogenación. El material olefínico contenido en estas corrientes recicladas se deshidrogenaría formando diolefinas o compuestos aromáticos en la zona de deshidrogenación. Estos aparecerán finalmente en la fase de extracto desorbida del material zeolítico en la zona de adsorción-separación, y afectarán de modo perjudicial al uso final deseado del producto monoolefínico.

10

15

20

25

30

El tratamiento hidrogenante se efectúa entre la zona de adsorción-separación y la zona de reacción de deshidrogenación catalítica, y en condiciones de trabajo suaves que saturan los hidrocarburos olefínicos sin indu-

5 cir reacciones de craqueo. Dicho en pocas palabras, se introducen parafinas normales de nueva aportación, que tienen el intervalo desesdo del número de átomos de carbono, e hidrógeno de recirculación, en la zona de la reacción de deshidrogenación. El efluente de producto se separa, generalmente en una zona de separación de fases de alta presión, para dar una fase de vapor rica en hidrógeno y una fase monoolefínica que contiene parafinas normales sin reaccionar. Una parte de la primera se elimina del procedimiento y va a la atmósfera, generalmente controlando la presión, y el resto se introduce en la zona de tratamiento hidrogenante. La mezcla de monoolefinas/parafinas normales se introduce en la zona de adsorción-separación, poniéndose allí en contacto con un aluminosilicato cristalino del grupo de las zeolitas de tipo X y tipo Y. Las monoolefinas son retenidas selectivamente dentro de estos tamices moleculares, y se separan y se recuperan de los mismos usando un desorbente adecuado.

20 Un concentrado de parafinas normales, rechazado por el adsorbente zeolítico, retirado como corriente de producto de refino que contiene una pequeña cantidad de monoolefinas, se introduce en la zona de tratamiento hidrogenante, preferiblemente en mezcla con la corriente reciclada rica en hidrógeno. La saturación de las olefinas puede efectuarse bien en fase de vapor, o en fase líquida (descontando el hidrógeno), dependiendo en general la técnica seleccionada del número de átomos de carbono, o su intervalo, de la carga introducida. Las condiciones de tratamiento hidrogenante se seleccionan de modo que se impida la posibilidad de que tengan lugar reacciones de

25

30

5 craqueo, e incluyen temperaturas en el intervalo de 380°C a 3160°C, y preferiblemente 930°C a 2600°C. La zona de la reacción de tratamiento hidrogenante se mantendrá a una presión de 4,4 a 35 atmósferas, y preferiblemente de 4,4 a 28,2 atmósferas. Unas condiciones suaves de tratamiento hidrogenante proporcionan unas velocidades espaciales comparativamente altas, en el intervalo de 3,0 a 10,0, y proporciones molares de hidrógeno a hidrocarburo relativamente bajas, de 1,0 a 5,0.

10 El material catalítico compuesto, sustancialmente no ácido (baja actividad con respecto a funciones de craqueo), dispuesto en la zona de tratamiento hidrogenante, contiene al menos un componente de metal noble del Grupo VIII, en la cantidad de 0,1% a 1,5% en peso, calculada como metal elemental. Son componentes de metales nobles adecuados el rutenio, osmio, rodio, iridio, platino, paladio y diversas mezclas de los mismos. Preferiblemente, éstos están en forma de material compuesto con un material de soporte de alúmina. Con el uso de la expresión "no ácido" se pretende indicar que no se toman medidas voluntarias para dar una función ácida, por ej. incorporación de sílice o un componente de halógeno, en el catalizador. Los metales nobles, especialmente el platino y el paladio, así como el material de soporte de alúmina, tienen acidez natural suficiente para efectuar la saturación de olefinas con una operación de baja severidad. La fase de vapor reciclada rica en hidrógeno así hidrogenada y el producto de refino parafínico normal se mezclan con material de alimentación parafínico de nueva aportación y se introducen con él en la zona de deshidrogenación.

15

20

25

30

La deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos normales se efectúa en presencia de hidrógeno y en contacto con un material catalítico compuesto sustancialmente exento de actividad ácida. El catalizador, así como los diversos intervalos de las variables de operación, se seleccionan intencionadamente para impedir cualquier grado importante de reacciones secundarias indeseables. La selección de los materiales catalíticos compuestos específicos y de las variables de operación dependerán del carácter preciso del material de alimentación parafínico normal con relación al número de carbonos. Se prefieren los materiales catalíticos compuestos que tienen al menos un componente de metal noble del Grupo VIII y al menos un componente de metal alcalino, en forma de compuesto con un material de soporte de alúmina. Estos pueden contener también uno o más atenuadores, tales como arsénico, antimonio o bismuto. Además, los catalizadores de deshidrogenación pueden tener uno o más modificadores catalíticos incorporados en ellos; éstos incluirían metales tales como el renio, germanio, cobalto, vanadio y níquel.

La deshidrogenación se efectuará generalmente a una temperatura en el intervalo de 399°C a 566°C, aunque se prefiere el intervalo intermedio de 427°C a 510°C. La presión de trabajo es relativamente baja, y será de 1,7 a 7,8 atmósferas; en la mayoría de las aplicaciones, la presión en la zona de reacción será de 2,0 a 3,7 atmósferas. La presión se mantiene por medio de una recirculación de hidrógeno a presión en una cantidad tal que la proporción de hidrógeno/hidrocarburo del material de

alimentación mixto que va a la zona de deshidrogenación
es de menos de 15,0:1,0. Se usan velocidades especiales
horarias desusadamente altas (definidas como volúmenes de
hidrocarburos cargados por hora por volumen de cataliza-
5 dor dispuesto en la zona de reacción), y están en el in-
tervalo de 10,0 a 40,0.

Al describir la sección de adsorción-separa-
ción de monoolefinas lineales del presente procedimiento
en combinación, se entiende que el método preciso por el
10 que se efectúa la separación de las parafinas normales sin
reaccionar, no forma una característica esencial de la
invención. Los adsorbentes zeolíticos usados en los proce-
dimientos de adsorción-separación tienen varias clasifica-
ciones, determinadas generalmente por el tamaño de poros
15 y la estructura, dependiendo del carácter del componente
a retener, así como del carácter de los componentes a re-
chazar. Así, los tamices moleculares que tienen un diáme-
tro de poros de alrededor de cinco unidades angstroms se
emplean ampliamente para separar parafinas normales (sor-
20 bidas y retenidas) de isoparafinas (rechazadas). Con res-
pecto a la separación de mono-olefinas lineales (sorbidas
y retenidas) de las parafinas normales que no han reaccio-
nado (que son rechazadas), se emplean adecuadamente tami-
ces moleculares que tienen un diámetro de poros en el in-
25 tervalo de alrededor de cinco a alrededor de quince uni-
dades angstrom, dependiendo del carácter del material de
alimentación. Aunque la adsorción-separación puede efec-
tuarse usando zonas zeolíticas de lechos fijos múltiples
oscilantes, como se ilustra en la patente de los Estados
30 Unidos nº 2.920.037, se prefiere la técnica sofisticada,

más reciente, de lecho móvil simulado, como se ilustra en la patente de los Estados Unidos nº 2.985.589. Estos procedimientos de lecho móvil simulado emplean una válvula giratoria de aberturas múltiples que puede ser del tipo mostrado en la patente de los Estados Unidos nº 3.040.777.

Con respecto a la separación y recuperación de monoolefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono por molécula, son adsorbentes adecuados las zeolitas de aluminosilicato de tipo X y tipo Y. Pueden encontrarse detalles generales de las composiciones y las técnicas de fabricación en la patente de los Estados Unidos nº 2.822.244 y en la patente de los Estados Unidos nº 3.130.007, respectivamente. Estas zeolitas tamices moleculares contienen puntos catiónicos cambiables que, por medio del cambio de iones, estarán preparadas para contener uno o más cationes de metales de los Grupos I-A, I-B, II-B y II-A. Estos metales incluyen el berilio, litio, sodio, magnesio, potasio, calcio, rubidio, estroncio, cesio, bario, oro, cobre, plata, zinc y cadmio. En general, se prefieren los cationes de los metales de los grupos I-A, I-B y II-A; se prefiere especialmente la forma de sodio de cualquiera de las zeolitas de tipo X o tipo Y.

Pueden emplearse tanto la adsorción en fase líquida como en fase de vapor en esta sección del presente procedimiento, prefiriéndose la primera. La fase líquida requiere niveles algo menores de temperaturas, que mejoran la selectividad de la zeolita con respecto a las monoolefinas. Las condiciones típicas de adsorción-separación incluyen temperaturas de desde 38°C a 204°C, y presiones en

el intervalo de desde la atmosférica a 35 atmósferas. Constituyen desorbentes adecuados los materiales fácilmente separables, es decir que tienen un intervalo de ebullición suficientemente diferente del del material de alimentación para que sea factible una destilación fraccionada.

En el dibujo anexo se presenta una realización preferida del procedimiento en combinación de la presente invención. Las piezas diversas, tales como bombas y compresores, calentadores y enfriadores, condensadores, cambiadores de calor y circuitos de recuperación de calor, conducciones de arranque, controles, válvulas y similares, se han omitido en este diagrama de flujo esquemático simplificado, ya que no son esenciales para comprender el procedimiento.

Haciendo referencia al dibujo, el material de alimentación, que está constituido por parafinas normales del intervalo de ebullición del queroseno que tienen de alrededor de 11 a alrededor de 18 átomos de carbono por molécula, se introduce por la conducción 1; en el caso en que la corriente de alimentación contiene material olefínico, el menos una parte de la misma se desvía a través de la conducción 13 para introducirla en la zona 10 de tratamiento hidrogenante por la conducción 9. El material de alimentación procede de la fracción de queroseno total obtenida originalmente como fracción directa atmosférica. Tras la concentración de los hidrocarburos del intervalo de átomos de carbono indicado, las parafinas normales se recuperan por separado por medio de una técnica de adsorción-separación similar a la descrita anteriormente. La corriente de alimentación de parafinas

normales se mezclan con un efluente sometido a tratamiento hidrogenante, sustancialmente exento de olefinas, en la conducción 2, continuando la mezcla a su través y entrando en la zona 3 de reacción de deshidrogenación.

5 La deshidrogenación se efectúa en contacto con un material catalítico compuesto, de alrededor de 0,375% de platino, 0,15% de rodio, 0,6% de litio y 0,4% de estaño, en peso y como metales elementales, combinados con un material de soporte de alúmina gamma. Las condiciones de trabajo incluyen una presión de alrededor de 2,7 atmósferas, una temperatura de alrededor de 460°C, una proporción molar de hidrógeno/hidrocarburo de alrededor de 7,5:1,0 y una velocidad espacial horaria de líquido de alrededor de 28. Estas condiciones dan como resultado una conversión en monoolefinas lineales de alrededor de 8,5% en volumen. El efluente de la zona de reacción pasa por la conducción 4 y entra en la zona de separación 5 a sustancialmente la misma temperatura y presión. Una fase normalmente líquida, que contiene parafinas normales que no han reaccionado y las monoolefinas lineales, se descarga por la conducción 7 y se introduce así en la columna de rectificación 15. Una fase de vapor rica en hidrógeno, que contiene material olefínico, se retira por la conducción 11; una parte de esta fase de vapor se separa del sistema a través de la conducción 12 por control de la presión, y el resto continúa a través de la conducción 11 para su introducción, por la conducción 9, en la zona 10 de tratamiento hidrogenante.

30 A pesar de que lo anterior, las condiciones de deshidrogenación y el catalizador están seleccionados

intencionadamente para impedir la formación de material que hierva por debajo del punto inicial de ebullición del material de alimentación, algunos de tales componentes hidrocarbonosos serán adsorbidos en la fase líquida retirada de la zona 5 de separación a través de la conducción 7. Por lo tanto, esta fase principalmente líquida se introduce preferiblemente en una columna de rectificación con calderín de recalentamiento, con el fin de separar las fracciones ligeras, por medio de la conducción 16, y concentrar una corriente líquida que contiene monoolefinas lineales y componentes de la alimentación que no han reaccionado en la conducción 6. Esta corriente líquida se introduce en la zona 8 de adsorción-separación.

La zona B de adsorción-separación contiene un adsorbente de zeolita de tipo en la forma de sodio, en la que el sodio se ha cambiado catiónicamente con alrededor de 3,7% en peso de plata. La zona trabaja a una presión de alrededor de 7,8 atmósferas y una temperatura de alrededor de 135°C. El producto mono-olefínico lineal deseado, sustancialmente exento de diolefinas, parafinas, compuestos aromáticos y olefinas no lineales, se retira por la conducción 14. El producto de refino parafínico normal, que contiene una cantidad relativamente pequeña de material olefínico, se separa por la conducción 9 y se introduce en la zona 10 de tratamiento hidrogenante, en mezcla con la fase de vapor rica en hidrógeno de la conducción 11. La zona 10 de tratamiento hidrogenante se mantiene a una presión de alrededor de 3,0 atmósferas. Otras condiciones comprenden una velocidad especial horaria de líquido de alrededor de 5,0 y una temperatura de

alrededor de 232°C. El material catalítico compuesto contiene alrededor de 0,375% en peso de paladio y alrededor de 0,12% en peso de iridio. En estas condiciones, y en contacto con el catalizador indicado, se minimizan las reacciones de craqueo y el efluente de producto tratado por hidrogenación de la conducción 2 está virtualmente exento de material olefínico.

5
10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Un procedimiento para deshidrogenar un material de carga hidrocarbonado que contiene parafinas normales, que tienen de 3 a 20 átomos de carbono por molécula, que comprende las operaciones en serie de: (a) hacer reaccionar dicho material de alimentación, en presencia de hidrógeno, en una zona de reacción de deshidrogenación, en condiciones de deshidrogenación seleccionadas para convertir hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos monocolefínicos, (b) separar el efluente resultante de la zona de deshidrogenación, en una primera zona de separación, en condiciones de separación que dan (1) una fase principalmente de vapor rica en hidrógeno, que contiene hidrocarburos olefínicos, y (2) una segunda fase que contiene hidrocarburos monocolefínicos y parafinas normales que no han reaccionado, (c) separar dicha segunda fase, en una segunda zona de separación, para (1) recuperar dichos hidrocarburos monocolefínicos, y (2) proporcionar un concentrado de parafinas normales que contiene hidrocarburos olefínicos, (d) hacer reaccionar al menos una parte de dicha fase de vapor rica en hidrógeno, en una zona de tratamiento hidrogenante, en condiciones de tratamiento hidrogenante seleccionadas para saturar los hidrocarburos olefínicos que

15

20

25

30

contiene, y (e) introducir el efluente resultante de dicha zona de reacción de tratamiento hidrogenante, sustancialmente exento de olefinas, en dicha zona de reacción de deshidrogenación.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho concentrado de parafinas normales, que contiene hidrocarburos olefínicos, se introduce en dicha zona de reacción de tratamiento hidrogenante.

10 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que al menos una parte de dicho material de alimentación se introduce en dicha zona de reacción de tratamiento hidrogenante.

15 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho material de alimentación contiene parafinas normales que tienen de 6/a 10 átomos de carbono por molécula.

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho material de alimentación contiene parafinas normales que tienen de 11 a 18 átomos de carbono por molécula.

25 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la segunda zona de separación citada es una zona de adsorción-separación que tiene dispuesto en su interior un adsorbente de tamiz molecular de aluminosilicato cristalino zeolítico.

30 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que dicha zona de la reacción de deshidrogenación tiene dispuesto en su interior un material catalítico compuesto que actúa como no ácido, que contiene al menos un componente de metal

noble del Grupo VIII.

5 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que dicha zona de reacción de tratamiento hidrogenante tiene dispuesto en su interior un material catalítico compuesto que actúa como no ácido, que contiene al menos un componente de metal noble del Grupo VIII.

10 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que dicho adsorbente esté seleccionado del grupo que consta de zeolitas de estructura de tipo X y tipo Y.

15 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que dicha zeolita contiene al menos una cantidad de metal seleccionado de los metales de los Grupos I-A, II-A y I-B.

11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA DESHIDROGENAR UN MATERIAL DE CARGA HIDROCARBONADO QUE CONTIENE PARAFINAS NORMALES".

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

25

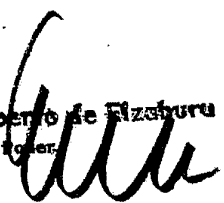
30

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

Madrid, 11.ENE.1979

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por poder.



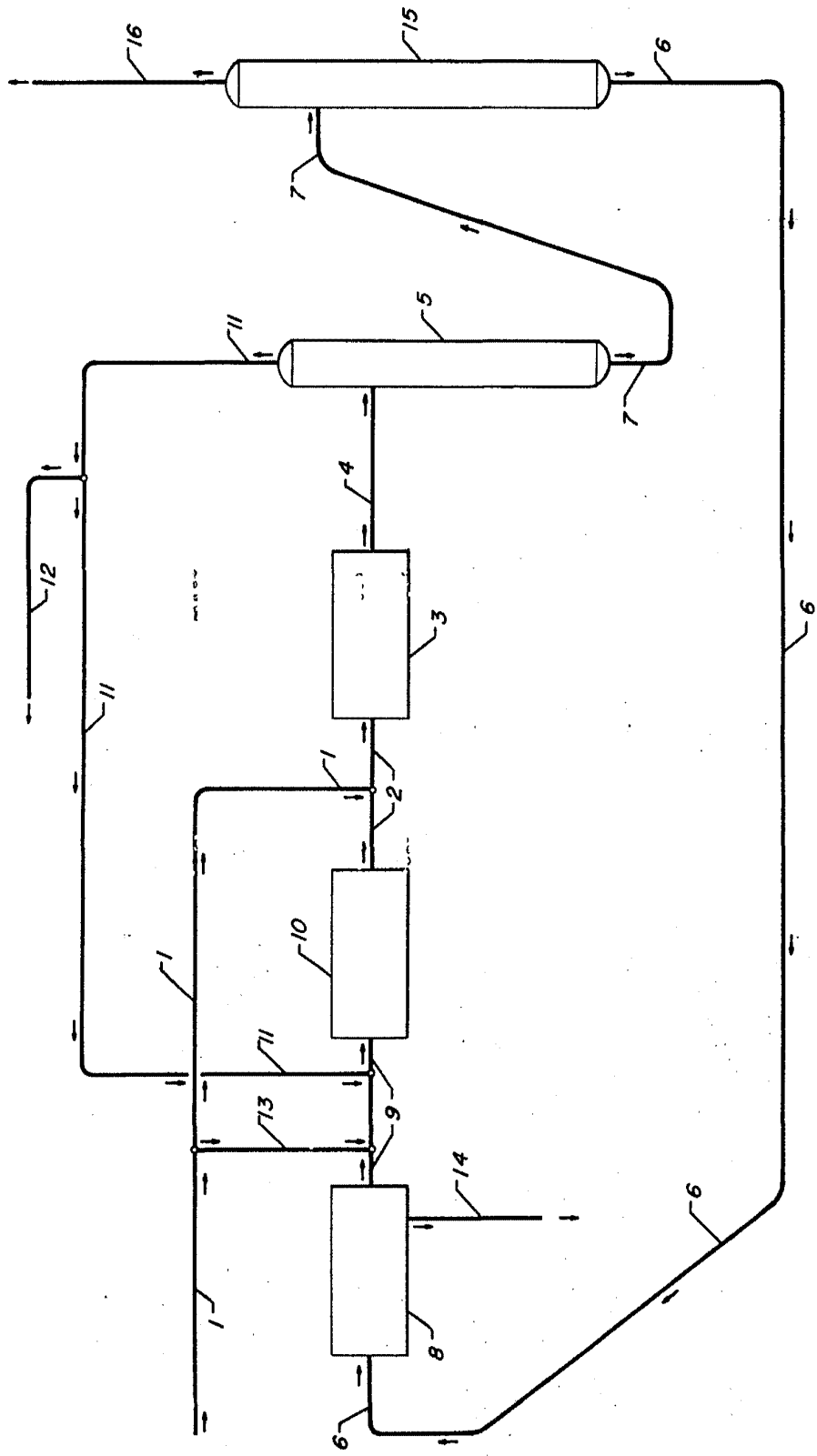
5

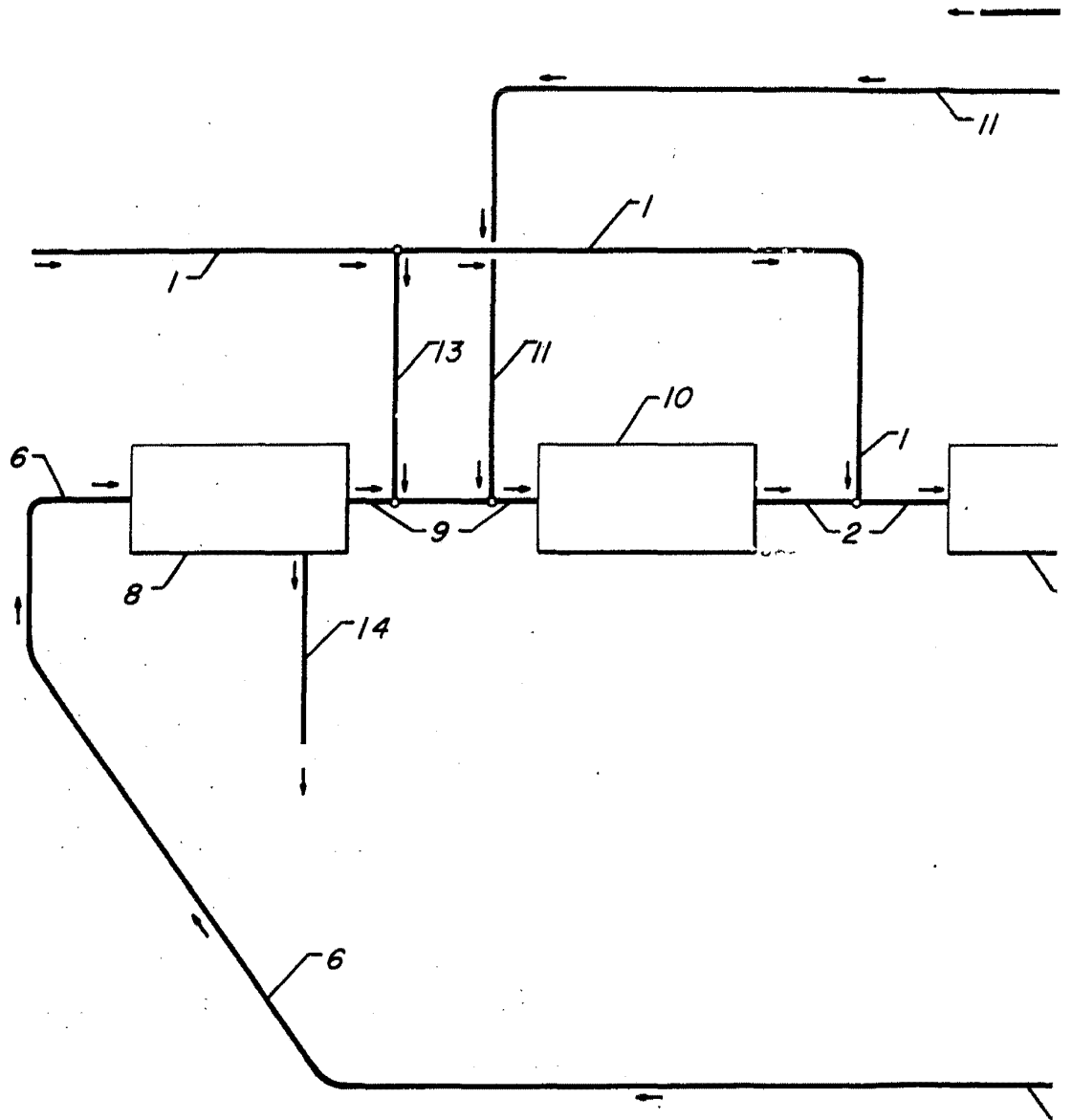
10

15

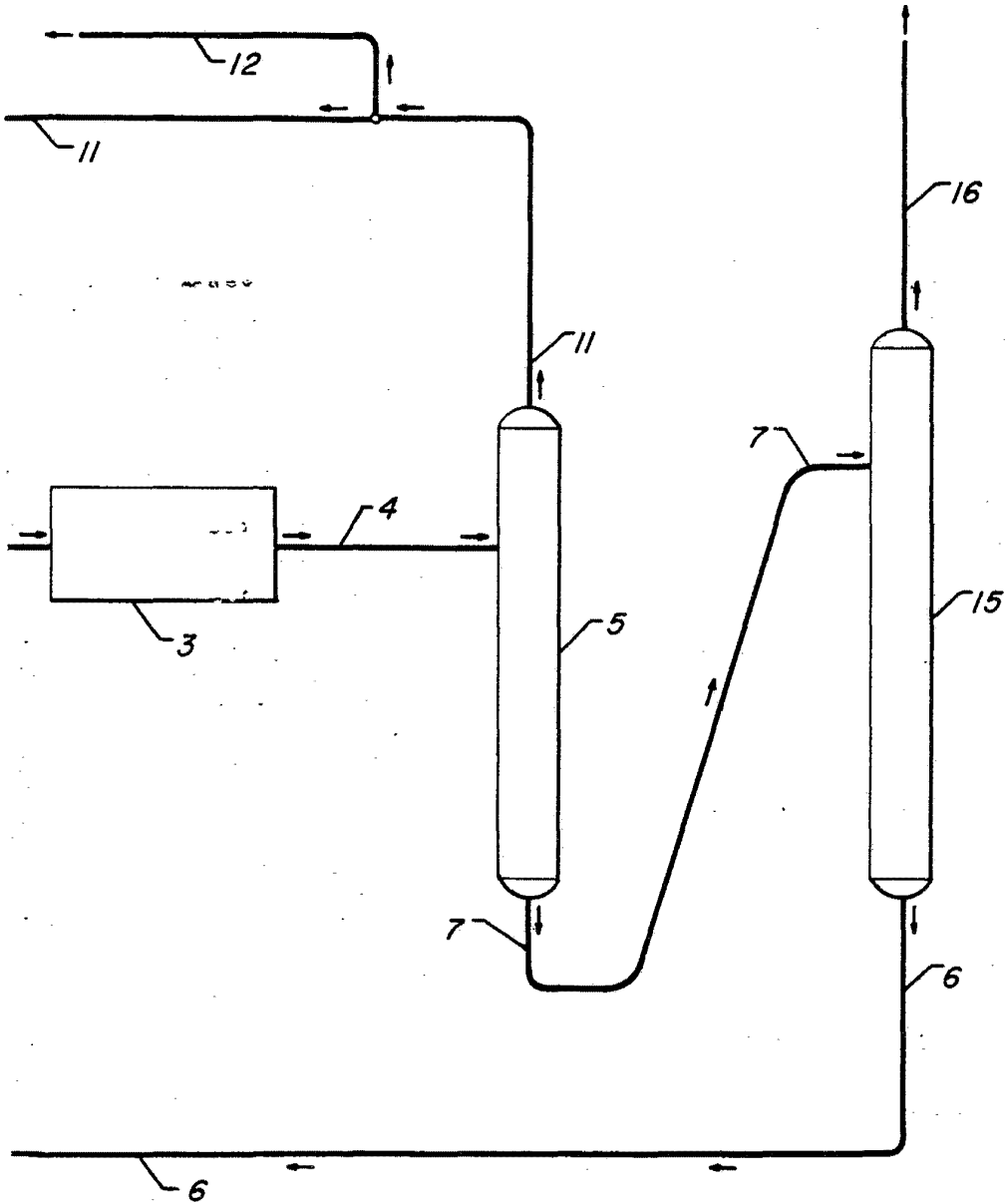
20

25





P 69617



Alberto de Azavedo
Por Poder.