

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 313 916**

21 Número de solicitud: 202430720

51 Int. Cl.:

C07C 15/107	(2006.01)	C10G 45/02	(2006.01)
C07C 2/64	(2006.01)	C10G 45/58	(2006.01)
C07C 2/76	(2006.01)		
C10G 3/00	(2006.01)		

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

21.10.2022

30 Prioridad:

28.10.2021 US 17/513651

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.02.2025

71 Solicitantes:

**UOP LLC (100.00%)
25 East Algonquin Road
60017-5017 Des Plaines US**

72 Inventor/es:

**JADAUN, Krishan Pratap;
BOZZANO, Andrea G.;
MANI, Krishna y
FREY, Stanley Joseph**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **Aparato para producir alquilbenceno lineal**

ES 1 313 916 U

DESCRIPCIÓN

APARATO PARA PRODUCIR ALQUILBENCENO LINEAL

Declaración de prioridad

Esta solicitud reivindica prioridad respecto a la solicitud de patente estadounidense con n.º
5 de serie 17/513.651, presentada el 28 de octubre de 2021, la totalidad de la cual se incorpora en el presente documento por referencia.

Campo

El campo son aparatos para producir corrientes de productos a partir de corrientes de alimentación renovables. Específicamente, el campo son aparatos para producir corrientes
10 de detergente y corrientes de combustible a partir de corrientes de alimentación renovables.

Antecedentes

Los alquilbencenos lineales son compuestos orgánicos con la fórmula $C_6H_5C_nH_{2n+1}$. Aunque el número de carbonos del alquilo, "n", puede tener cualquier valor práctico, los fabricantes
15 de detergentes desean que los alquilbencenos tengan un número de carbonos del alquilo en el intervalo de 9 a 16 y preferiblemente en el intervalo de 10 a 13. Estos intervalos específicos se requieren a menudo cuando los alquilbencenos se usan como productos intermedios en la producción de tensioactivos para detergentes. El número de carbonos del alquilo en el intervalo de 10 a 13 está en línea con las especificaciones de la industria
20 de detergentes.

Debido a que los tensioactivos creados a partir de alquilbencenos son biodegradables, la producción de alquilbencenos ha crecido rápidamente desde sus usos iniciales en la producción de detergentes en la década de 1960. La linealidad de la cadena de parafina en los alquilbencenos es clave para la biodegradabilidad y eficacia del material como
25 detergente. Un factor importante en la linealidad final de los alquilbencenos es la linealidad del componente de parafina.

Aunque los detergentes producidos utilizando tensioactivos a base de alquilbenceno son biodegradables, los procesos para crear alquilbencenos no se basan en fuentes renovables. Específicamente, se producen actualmente alquilbencenos a partir de
30 queroseno refinado a partir de petróleo extraído de la tierra. Debido al crecimiento prejuicio medioambiental contra la extracción de combustibles fósiles y preocupaciones económicas con respecto al agotamiento de los depósitos de combustibles fósiles, es posible que se

apoye el uso de una fuente alternativa de tensioactivos biodegradables en detergentes y en otras industrias.

Por consiguiente, es deseable proporcionar alquilbencenos lineales con un alto grado de linealidad y producidos a partir de fuentes biorrenovables que no se extraigan de la tierra.

- 5 Además, es deseable proporcionar alquilbencenos lineales renovables a partir de triglicéridos y ácidos grasos fácilmente procesados de aceites vegetales, animales, de frutos secos y/o de semillas. El aceite de palmiste, aceite de coco y aceite de babasú tienen una composición que se alinea con el intervalo de número de carbonos del alquilo deseado de la industria de detergentes.
- 10 Pueden coproducirse biocombustibles con los alquilbencenos lineales. Otros rasgos y características deseables de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada posterior de la invención y las reivindicaciones adjuntas, cuando se toman conjuntamente con los dibujos adjuntos y sus antecedentes.

Breve sumario

- 15 Se ha descubierto que las alimentaciones biorrenovables que están concentradas en ácidos grasos libres con 10-13 átomos de carbono se convierten en composiciones de parafina favorecidas en la alquilación de detergentes mediante una razón de hidrogenación moderada que es menor que la razón de hidrogenación utilizada para alimentaciones biorrenovables tradicionales tales como aceite vegetal. La
- 20 presente descripción propone dos reactores, uno para la hidrogenación de la alimentación biorrenovable que está concentrada en ácidos grasos libres con 12 y 14 átomos de carbono, y el otro para una alimentación biorrenovable tradicional o incluso una alimentación mineral que funciona a una razón de desoxigenación superior.

- 25 Detalles y realizaciones adicionales de la presente descripción resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de una unidad de conversión de la presente descripción;

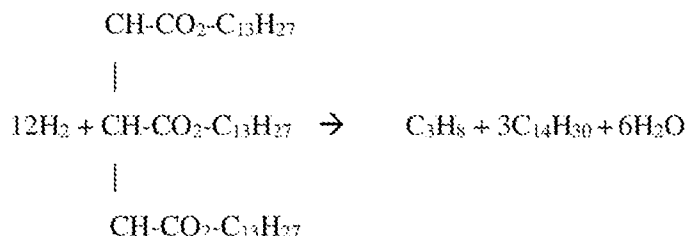
- la figura 2 es una vista esquemática de una unidad de conversión alternativa de la figura 1;
- 30 y

la figura 3 es una vista esquemática de una unidad de alquilación de benceno útil con la unidad de conversión de o bien la figura 1 o bien la figura 2.

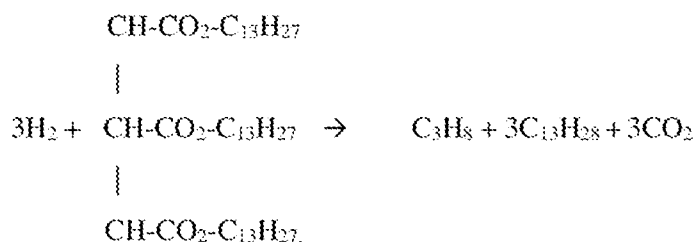
Descripción detallada

La presente divulgación tiene por objeto aparatos para producir alquilbencenos para la producción de detergentes y combustible de aviación y/o diésel a partir de fuentes renovables. Muchos aceites vegetales tienen ácidos grasos que, cuando se hidrogenan, producen parafinas normales con de 16 a 18 carbonos que son más largas de lo deseado por los productores de detergentes. Sin embargo, algunas fuentes renovables tales como aceite de palmiste (*palm kernel oil*, PKO), aceite de coco y aceite de babasú tienen ácidos grasos que producen parafinas normales con de 10 a 13 carbonos cuando se desoxigenan. Parafinas normales con de 10 a 13 carbonos son el número deseado de carbonos que los productores de detergentes desean para el grupo alquilo en los alquilbencenos usados en los detergentes.

Hemos encontrado que el grado de hidrogenación puede afectar a la selectividad para cada una de las parafinas normales en el intervalo de carbonos de 10 a 13. Para alimentaciones biorrenovables que tienen ácidos grasos con 12 y 14 átomos de carbono, la hidrogenación los convierte en parafinas normales con un número correspondiente de 12 y 14 átomos de carbono, respectivamente. Por ejemplo, la hidrogenación de un triglicérido con ácidos grasos de 14 átomos de carbono produce tetradecano:



Sin embargo, la descarboxilación o descarbonilación convierte ácidos grasos con 12 y 14 átomos de carbono en parafinas normales con un átomo de carbono menos que en el ácido graso que tiene 11 y 13 átomos de carbono. Por ejemplo, la descarboxilación del triglicérido con ácidos grasos de 14 átomos de carbono produce tridecano y dióxido de carbono:



Un alto grado de hidrodesoxigenación puede sesgar la composición hidrodesoxigenada en gran medida en favor de tetradecano normal y dodecano normal en detrimento de tridecano normal y undecano normal. Un bajo grado de hidrodesoxigenación puede sesgar la composición hidrodesoxigenada en favor de tridecano normal y undecano normal en detrimento de tetradecano normal y dodecano normal. La razón de hidrodesoxigenación se determina mediante la fórmula:

$$\text{Razón de hidrodesoxigenación} = \frac{\text{caudal másico de parafinas normales con un número par de carbonos en el producto}}{\text{caudal másico de parafinas normales en el producto}}$$

Hemos encontrado que la hidrodesoxigenación en cuanto a porcentaje de entre un 35 y un 60 %, preferiblemente un 40 y un 55 %, proporciona una composición hidrodesoxigenada con undecano normal, dodecano normal y tridecano normal en el intervalo deseado por las especificaciones de detergentes, al menos para las n-parafinas. El decano normal ha estado bajo en algunos casos y puede ser necesario que se suplemente para cumplir las especificaciones de detergentes.

Otros aceites vegetales que tienen ácidos grasos con números de carbonos en el intervalo de 15 a 20 carbonos normalmente se someten a un algo grado de hidrodesoxigenación para obtener parafinas en el intervalo de combustible de aviación o diésel. El alto grado de hidrodesoxigenación no es proporcional al grado moderado de hidrodesoxigenación de PKO, aceite de coco y aceite de babasú mejores para la producción de detergentes. Por tanto, se propone desacoplar la hidrodesoxigenación de otras corrientes de alimentación de la hidrodesoxigenación de corrientes biorrenovables que producen parafinas normales de 10 a 13 carbonos, particularmente de 11 a 13 carbonos, tales como PKO, aceite de coco y aceite de babasú, para lograr un mayor rendimiento de una composición hidrodesoxigenada que se desea en la producción de detergentes.

En la figura 1, se propone el desacoplamiento de la hidrodesoxigenación de una corriente de alimentación biorrenovable con grandes cantidades de ácidos grasos con 12 y 14 carbonos de la hidrodesoxigenación de otra corriente de alimentación biorrenovable con grandes cantidades de ácidos grasos con 14-20 carbonos utilizando dos reactores de hidrodesoxigenación.

Según una realización a modo de ejemplo, se muestra un aparato 10 para procesar una corriente de alimentación biorrenovable. Una primera línea de alimentación 12 puede transportar una primera corriente de alimentación biorrenovable. El término "corriente de alimentación biorrenovable" pretende incluir materias primas distintas de las obtenidas a

partir de petróleo crudo. La corriente de alimentación biorrenovable puede incluir cualquiera de las materias primas que comprenden al menos uno de glicéridos y ácidos grasos libres. La mayoría de los glicéridos serán triglicéridos, pero también pueden estar presentes y procesarse monoglicéridos y diglicéridos. Pueden obtenerse ácidos grasos libres a partir de fosfolípidos que pueden ser una fuente de fósforo en la materia prima. La primera corriente de alimentación biorrenovable en la línea 12 puede comprender un aceite biológico sustancialmente concentrado en ácidos grasos libres que tienen 12 y 14 átomos de carbono. Los ácidos grasos libres pueden depender de un puente de glicerina. Tal como se usa en el presente documento, el término “sustancial”, “sustancialmente” o “sustantivo” significa más del 30 %, adecuadamente más del 40 % y preferiblemente más del 50 %.

Los ejemplos de tales aceites biorrenovables incluyen PKO, aceite de coco y aceite de babasú. La materia prima biorrenovable puede pretratarse para eliminar contaminantes y filtrarse para eliminar sólidos. La corriente de alimentación biorrenovable en la línea 12 puede combinarse con hidrógeno de la línea 14, calentarse y alimentarse a un primer reactor de hidrodesoxigenación 16.

Una segunda línea de alimentación 18 transporta una segunda corriente de alimentación. La segunda corriente de alimentación en la línea 18 puede comprender una segunda corriente de alimentación biorrenovable de aceite biológico que comprende ácidos grasos libres que tienen de 10 a 20 átomos de carbono que dependen de un puente de glicerina. La segunda corriente de alimentación puede ser un aceite biorrenovable convencional tal como un aceite vegetal que no está concentrado en ácidos grasos libres que tienen 12 o 14 átomos de carbono. La segunda corriente de alimentación en la línea 18 puede comprender un aceite biológico sustancialmente concentrado en ácidos grasos libres que no tienen 12 o 14 átomos de carbono. Una variedad de diferentes materias primas biorrenovables pueden ser adecuadas para la segunda corriente de alimentación biorrenovable en la segunda línea de alimentación 18. Los ejemplos de estas materias primas biorrenovables incluyen, pero no se limitan a, aceite de camelina, aceite de canola, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de soja, aceite de colza, aceite de bogol, aceite de girasol, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de cacahuete, aceite de mostaza, sebo, grasas amarillas y marrones, manteca de cerdo, aceite de ballena, grasas de la leche, aceite de pescado, aceite de algas, lodos de depuradora, y similares. Los ejemplos adicionales de materias primas renovables incluyen aceites vegetales no comestibles del grupo que comprende *Jatropha curcas* (ratanjot, wild castor, jangli erandi), *Madhuca indica* (mohuwa), *Pongamia pinnata* (karanji, honge), *Calophyllum inophyllum*, *Moringa oleifera* y *Azadirachta indica*

(neem). Los triglicéridos y AGL de la grasa vegetal o animal típica contienen cadenas de hidrocarburos alifáticos en su estructura que tienen de 8 a 30 átomos de carbono. Tal como se apreciará, la materia prima biorrenovable puede comprender una mezcla de uno o más de los ejemplos anteriores. La segunda corriente de alimentación en la línea 18 puede combinarse con hidrógeno de la línea 20, calentarse y alimentarse a un reactor de hidrotratamiento 22.

El primer reactor de hidrodeshidrogenación 16 puede comprender lechos de catalizador de hidrodeshidrogenación para hidrodeshidrogenar la primera corriente de alimentación biorrenovable en presencia de hidrógeno para hidrodeshidrogenar la primera corriente de alimentación biorrenovable para proporcionar una primera corriente hidrodeshidrogenada. El reactor de hidrotratamiento 22 puede comprender lechos de catalizador de hidrotratamiento para hidrotratar la segunda corriente de alimentación en presencia de hidrógeno para hidrotratar la segunda corriente de alimentación para proporcionar una corriente hidrotratada. En la realización de la figura 1, el reactor de hidrotratamiento puede comprender un segundo reactor de hidrodeshidrogenación 22 que comprende lechos de catalizador de hidrodeshidrogenación para hidrodeshidrogenar la segunda corriente de alimentación biorrenovable en presencia de hidrógeno para hidrodeshidrogenar la segunda corriente de alimentación biorrenovable para proporcionar una segunda corriente hidrodeshidrogenada.

Las reacciones de hidrodeshidrogenación que se producen en los reactores de hidrodeshidrogenación 16, 22 incluyen reacciones de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidroxilación. Adicionalmente, se producen otras reacciones de hidrotratamiento en los reactores de hidrodeshidrogenación 16, 22 incluidas la saturación de olefinas, hidrodeshidrogenación, que elimina fósforo, hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrogenación.

Las condiciones en el primer reactor de hidrodeshidrogenación 16 pueden incluir una temperatura de 250 °C (482 °F) a 400 °C (752 °F) y una presión de 700 kPa (abs.) (100 psig) a 21 MPa (abs.) (3000 psig). Las temperaturas del reactor de hidrodeshidrogenación pueden mantenerse bajas, inferiores a 343 °C (650 °F) para materias primas renovables típicas e inferiores a 304 °C (580 °F) para materias primas con una concentración de ácidos grasos libres (AGL) superior para evitar la polimerización de olefinas encontrada en AGL. Generalmente, una presión del reactor de hidrodeshidrogenación de 1,9 MPa (abs.) (285 psia) a 14,7 MPa (abs.) (2133 psia) es adecuada.

El primer reactor de hidrodeshidrogenación 16 y el segundo reactor de hidrotratamiento 22

pueden incluir un catalizador de lecho protector que comprende un metal base sobre un soporte. Los metales base utilizables en este proceso incluyen níquel, cromo, molibdeno y tungsteno. Otros metales base que pueden usarse incluyen estaño, indio, germanio, plomo, cobalto, galio y zinc. Los metales base son activos en la forma de sulfuro. En una
 5 realización adicional, el catalizador de lecho protector puede comprender un segundo metal, en donde el segundo metal incluye uno o más de los metales: estaño, indio, rutenio, rodio, renio, osmio, iridio, germanio, plomo, cobalto, galio, zinc y talio. Un catalizador de níquel-molibdeno sobre alúmina puede ser un catalizador adecuado en el lecho protector. Puede inyectarse una corriente de extinción de hidrógeno en ubicaciones espaciadas o
 10 entre los lechos para controlar las exotermas de temperatura.

El primer reactor de hidrodesoxigenación 16 y el segundo reactor de hidrotratamiento 22 pueden incluir también un lecho de catalizador de hidrodesoxigenación para adicionalmente hidrodesmetalizar, hidrodesoxigenar, incluido hidrodescarbonilar e hidrodescarboxilar, hidrodesnitrogenar e hidrodesulfurizar la respectiva corriente de
 15 alimentación. Los metales eliminados incluyen metales alcalinos y metales alcalinotérreos y fósforo. Las porciones olefínicas o insaturadas de las cadenas n-parafínicas en la materia prima biorrenovable están también saturadas. Las reacciones de hidrodesoxigenación incluyen reacciones de hidrodescarboxilación e hidrocarbonilación para eliminar grupos funcionales oxigenados de las moléculas de materia prima biorrenovable que se convierten
 20 en agua y óxidos de carbono. El catalizador de hidrodesoxigenación también cataliza la desulfurización de azufre orgánico y la desnitrógenación de nitrógeno orgánico en la corriente de alimentación biorrenovable.

El catalizador de hidrodesoxigenación puede comprender níquel, níquel/molibdeno o cobalto/molibdeno dispersados sobre un soporte de área de superficie grande tal como
 25 alúmina. Los catalizadores de hidrotratamiento adecuados incluyen BDO 200 o BDO 300 disponibles de UOP LLC en Des Plaines, Illinois. El catalizador de hidrodesoxigenación debe estar en forma sulfurada. El sulfuro de hidrógeno de una corriente de hidrógeno de reciclaje en la línea 24 puede proporcionar azufre para la sulfuración del catalizador.

El primer reactor de hidrodesoxigenación 16 produce una corriente hidrodesoxigenada en
 30 la línea 26. La corriente hidrodesoxigenada comprende una fracción de hidrocarburo que tiene una concentración de n-parafina sustancial en el intervalo de átomos de carbono de 10 a 13, preferiblemente en el intervalo de átomos de carbono de 11 a 13. La concentración oxigenada en la fracción de hidrocarburo es esencialmente nula, mientras que la concentración de olefina está sustancialmente reducida en relación con la primera corriente
 35 de alimentación biorrenovable. La concentración de azufre orgánico en la fracción de

hidrocarburo puede ser de no más de 500 wppm y la concentración de nitrógeno orgánico en la fracción de hidrocarburo puede ser menor de 10 wppm. Las condiciones en el primer reactor de hidrodesoxigenación 16 funcionan de modo que se logre una razón de hidrodesoxigenación del 35 al 60 % y preferiblemente del 40 al 55 %.

- 5 El segundo reactor de hidrotratamiento 22 produce una corriente hidrotratada en la línea 28. La corriente hidrotratada puede ser una segunda corriente hidrodesoxigenada en la línea 28 en cuyo caso la corriente hidrodesoxigenada en la línea 26 es una primera corriente hidrodesoxigenada. La corriente hidrotratada comprende una fracción de hidrocarburo que tiene una concentración de n-parafina sustancial en el intervalo de
- 10 átomos de carbono de 14 a 20. La concentración oxigenada en la fracción de hidrocarburo es esencialmente nula, mientras que la concentración de olefina está sustancialmente reducida en relación con la primera corriente de alimentación biorrenovable. La concentración de azufre orgánico en la fracción de hidrocarburo puede ser de no más de 500 wppm y la concentración de nitrógeno orgánico en la fracción de hidrocarburo puede
- 15 ser menor de 10 wppm. Las condiciones en el reactor de hidrotratamiento 22 pueden incluir una temperatura de 250 °C (482 °F) a 400 °C (752 °F) y una presión de 700 kPa (abs.) (100 psig) a 21 MPa (abs.) (3000 psig) y preferiblemente de 1,9 MPa (abs.) (285 psia) a 14,7 MPa (abs.) (2133 psia). Las condiciones en el segundo reactor de hidrotratamiento 22 funcionan de modo que se logre una razón de hidrodesoxigenación mayor que en el primer
- 20 reactor de hidrodesoxigenación 16 y/o de modo que se logre una razón de hidrodesoxigenación de más del 55 %, adecuadamente mayor del 60 % y preferiblemente de al menos el 90 %.

- La corriente hidrodesoxigenada en la línea 26 puede enfriarse y separarse en un primer separador 30 para proporcionar una corriente de gas hidrógeno en una línea superior 18 y
- 25 una corriente hidrodesoxigenada líquida en una línea de colas 32. Puede retirarse una corriente acuosa de una tolva dependiente del separador 30. El primer separador 30 puede estar en comunicación aguas abajo con el reactor de hidrodesoxigenación 16 y un separador caliente aguas arriba no mostrado. El primer separador 30 puede funcionar a de 30 °C (116 °F) a 70 °C (158 °F). El primer separador 30 puede funcionar a una presión
- 30 ligeramente menor que el reactor de hidrodesoxigenación 32, lo que explica la caída de presión a través del equipo intermedio. El primer separador 30 puede funcionar a presiones de entre 1,9 MPa (abs.) (285 psia) y 14,7 MPa (abs.) (2133 psia).

- La corriente hidrotratada en la línea 28 puede enfriarse y separarse en un segundo separador 34 para proporcionar una corriente de gas hidrógeno en una línea superior 18 y
- 35 una corriente hidrodesoxigenada líquida en una línea de colas 36. Puede retirarse una

corriente acuosa de una tolva dependiente del separador 34. El segundo separador 34 puede estar en comunicación aguas abajo con el reactor de hidrotratamiento 28 y un separador caliente aguas arriba no mostrado. El segundo separador 34 puede funcionar a de 30 °C (116 °F) a 70 °C (158 °F). El segundo separador 34 puede funcionar a una presión
5 ligeramente menor que el reactor de hidrotratamiento 22, lo que explica la caída de presión a través del equipo intermedio. El segundo separador 34 puede funcionar a presiones de entre 1,9 MPa (abs.) (285 psia) y 14,7 MPa (abs.) (2133 psia).

En una realización, el primer separador 30 y el segundo separador 34 pueden estar en el mismo recipiente con un deflector que aísla el líquido en el primer separador del líquido en
10 el segundo separador 34. El deflector puede tener un borde inferior sellado a la parte inferior del recipiente pero un borde superior que está espaciado de la parte superior del recipiente. En consecuencia, el primer separador 30 y el segundo separador 34 pueden compartir la misma salida superior 24 pero tener salidas inferiores aisladas 32 y 36 y salidas de tolva aisladas.

Tal como se usa en el presente documento, el término “separador” significa un recipiente que tiene una entrada y al menos una salida de vapor superior y una salida de líquido de colas y puede tener también una salida de corriente acuosa de una tolva. Un tambor de vaporización es un tipo de separador que puede estar en comunicación aguas abajo con un separador que puede funcionar a una presión superior. El término “comunicación”
20 significa que se permite el flujo de fluido funcionalmente entre los componentes enumerados, que puede caracterizarse como “comunicación de fluido”. El término “comunicación aguas abajo” significa que al menos una porción del fluido que fluye al sujeto en comunicación aguas abajo puede fluir funcionalmente desde el objeto con el que se comunica de manera fluida.

La corriente hidrodesoxigenada líquida en la línea 32 puede fraccionarse en una columna extractora 40 para producir tres corrientes. Alternativamente, pueden emplearse múltiples columnas. La corriente superior del separador se extrae de la columna extractora 40 en una línea superior, se condensa en un enfriador y se alimenta a un separador. La corriente superior condensada se recicla a la columna extractora 40 como reflujo a través de una
30 línea de reflujo y se extrae una corriente de vapor neta que comprende hidrocarburos C9 que comprenden GLP y nafta ecológicos en una línea superior neta 42. El GLP y la nafta ecológicos pueden separarse aguas abajo. Se toma una corriente lateral líquida de un lado 41 de la columna extractora 40 en la línea 44 que comprende una corriente de parafina normal ligera en el intervalo de carbonos de C10 a C13. La composición de la corriente de parafina normal ligera cumple las especificaciones de alquilación de detergentes aplicables
35

para al menos parafinas normales C11 a C13. El término "Cx" ha de entenderse que se refiere a moléculas que tienen el número de átomos de carbono representado por el subíndice "x". De manera similar, el término "Cx-" se refiere a moléculas que contienen menos de o igual a x y preferiblemente x y menos átomos de carbono. El término "C_{x+}" se refiere a moléculas con más de o igual a x y preferiblemente x y más átomos de carbono. La corriente de parafina normal ligera en la línea 44 puede transportarse a una unidad de alquilación de detergente 200 en la figura 3.

Se extrae una corriente de colas del separador de la columna extractora 40 a través de una línea de colas donde una porción de la corriente de colas del separador fluye a través de una línea de rehervidor, un calentador de rehervidor y regresa calentada a la columna de fraccionamiento extractora 40. La porción restante de la corriente de colas del separador fluye a través de una línea de colas neta 46 que comprende una corriente de parafina normal pesada en el intervalo de carbonos C14 a C20. La columna de fraccionamiento extractora 40 funciona en un intervalo de temperatura de colas de 230 a 270 °C y una presión superior de 20 kPa a vacío ligero de 400 mm Hg (abs.). Se prevé que podrían usarse dos columnas de fraccionamiento para proporcionar las tres corrientes en lugar de una única columna que produce una corriente lateral.

El término "columna" significa una columna o columnas de destilación para separar uno o más componentes de volatilidades diferentes. A menos que se indique lo contrario, cada columna incluye un condensador en una parte superior de la columna para condensar y someter a reflujo una porción de una corriente superior de nuevo a la parte superior de la columna y un rehervidor en la parte inferior de la columna para vaporizar y enviar una porción de una corriente de colas de nuevo a la parte inferior de la columna. Las alimentaciones a las columnas pueden precalentarse. La presión de la parte superior es la presión del vapor superior en la salida de vapor de la columna. La temperatura de la parte inferior es la temperatura de salida inferior de líquido. A menos que se indique lo contrario, las líneas superiores y líneas de colas se refieren a las líneas netas de la columna aguas abajo de cualquier salida de reflujo y reebullición a la columna. Las columnas extractoras pueden omitir un rehervidor en la parte inferior de la columna y, en su lugar, proporcionan los requisitos de calentamiento y el impulso de separación a partir de un medio inerte fluidizado tal como vapor.

Una porción de la corriente hidrotratada se mezcla con la corriente de parafina normal pesada en la línea de colas neta 46. Específicamente, la corriente hidrotratada líquida en la segunda línea de colas 36 se mezcla con la corriente de parafina normal pesada en la realización de la figura 1 para proporcionar una corriente de alimentación de

hidroisomerización en la línea 48. La corriente de alimentación de hidroisomerización en la línea 48 puede combinarse con una corriente de reciclaje en la línea 56 y una corriente de hidrógeno de hidroisomerización en la línea 52 y alimentarse al reactor de hidroisomerización 50. Para mejorar las propiedades de flujo en frío, la corriente de alimentación de hidroisomerización puede ponerse en contacto con un catalizador de hidroisomerización en el reactor de hidroisomerización 50 en condiciones de hidroisomerización para hidroisomerizar las parafinas normales a parafinas ramificadas.

La hidroisomerización, también conocida como hidrodesparafinado, de hidrocarburos normales en el reactor de hidroisomerización 50 puede lograrse sobre uno o más lechos de catalizador de hidroisomerización, y la hidroisomerización puede hacerse funcionar en un modo de funcionamiento de flujo en cocorriente.

Los catalizadores de hidroisomerización adecuados pueden comprender un metal del grupo VIII (IUPAC 8-10) de la tabla periódica y un material de soporte. Los metales del grupo VIII adecuados incluyen platino y paladio, cada uno de los cuales puede usarse solo o en combinación. El material de soporte puede ser amorfo o cristalino. Los materiales de soporte adecuados incluyen alúmina amorfa, sílice-alúmina amorfa, ferrierita, ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37, SAPO-41, SM-3, MgAPSO-31, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MgAPSO-11, MgAPSO-31, MgAPSO-41, MgAPSO-46, ELAPO-11, ELAPO-31, ELAPO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, laumontita, cancrinita, offretita, forma de hidrógeno de estilbita, forma de magnesio o calcio de mordenita, y forma de magnesio o calcio de partheita, cada uno de los cuales puede usarse solo o en combinación. Se describe ALPO-31 en el documento U54.310.440. Se describen SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37 y SAPO-41 en el documento US4.440.871. Se describe SM-3 en los documentos US4.943.424; US5.087.347; US5.158.665; y US5.208.005. MgAPSO es un MeAPSO, que es un acrónimo de un tamiz molecular de aluminosilicofosfato de metal, donde el metal, Me, es magnesio (Mg). Los catalizadores de MgAPSO-31 adecuados incluyen MgAPSO-31. Se describen MeAPSO en el documento US4.793.984, y se describen MgAPSO en el documento US4.758.419. MgAPSO-31 es un MgAPSO preferido, donde 31 significa un MgAPSO que tiene un tipo de estructura 31. Muchas zeolitas naturales, tales como ferrierita, que tienen un tamaño de poro inicialmente reducido, pueden convertirse en formas adecuadas para la hidroisomerización del esqueleto de olefina eliminando el metal alcalino o metal alcalinotérreo asociado mediante intercambio iónico de amonio y calcinación para producir la forma de hidrógeno sustancialmente, tal como se enseña en los documentos US4.795.623 y US4.924.027. Se dan a conocer catalizadores y

condiciones adicionales para la hidroisomerización del esqueleto en los documentos US5.510.306, US5.082.956 y US5.741.759. El catalizador de hidroisomerización también puede comprender un modificador seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, gadolinio, terbio, y mezclas de los mismos, tal como se describe en los documentos US5.716.897 y US5.851.949. Otros materiales de soporte adecuados incluyen ZSM-22, ZSM-23 y ZSM-35, que se describen para su uso en el desparafinado en el documento US5.246.566 y en el artículo titulado S. J. Miller, "New Molecular Sieve Process for Lube Dewaxing by Wax Isomerization", 2 Microporous Materials 439-449 (1994). Los documentos US5.444.032 y US5.608.968 enseñan un catalizador bifuncional adecuado que está constituido por un gel de sílice-alúmina amorfo y uno o más metales que pertenecen al grupo VIIIA y es eficaz en la hidroisomerización de parafinas normales de cadena larga que contienen más de 15 átomos de carbono. Los documentos US5.981.419 y US5.908.134 enseñan un catalizador bifuncional adecuado que comprende: (a) un material cristalino poroso isoestructural con beta-zeolita seleccionado de boro-silicato (BOR-B) y boro-aluminio-silicato (Al-BOR-B) en el que la razón molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ es superior a 300:1; (b) uno o más metales que pertenecen al grupo VIIIA, seleccionados de platino y paladio, en una cantidad comprendida dentro del intervalo de desde el 0,05 hasta el 5 % en peso. V. Calemma *et al.*, App. Catal. A: Gen., 190 (2000), 207 enseña aun otro catalizador adecuado. DI-100 disponible de UOP LLC en Des Plaines, Illinois puede ser un catalizador adecuado.

Las condiciones de hidroisomerización generalmente incluye una temperatura de 250 °C (482 °F) a 400 °C (752 °F) y una presión de 1,9 MPa (abs.) (285 psia) a 14,7 MPa (abs.) (2133 psia). En otra realización, las condiciones de hidroisomerización incluyen una temperatura de 300 °C (572 °F) a 360 °C (680 °F) y una presión de 3102 kPa (abs.) (450 psia) a 6895 kPa (abs.) (1000 psia).

Una corriente de hidroisomerizado en una línea de hidroisomerizado 54 del reactor de hidroisomerización 50 es una corriente rica en parafinas ramificadas. Por el término "rica" quiere decirse que la corriente de efluente tiene una mayor concentración de parafinas ramificadas que la corriente que entra en el reactor de hidroisomerización 84, y preferiblemente comprende más del 50 % en masa de parafinas ramificadas del contenido de parafina total. Se prevé que el efluente hidroisomerizado pueda contener un 70, 80 o 90 % en masa de parafinas ramificadas del contenido de parafina total.

La corriente de hidroisomerizado en la línea 54 puede separarse en separadores que no se muestran y pueden extraerse compuestos ligeros en un extractor de hidroisomerización 60 para proporcionar una corriente gaseosa ligera en una línea superior 62 y una corriente

de combustible ecológico en una línea de colas 64. El extractor de hidroisomerización 60 puede extraer la corriente de hidroisomerizado con vapor de la línea 66 y funcionar con una temperatura de colas de entre 149 °C (300 °F) y 288 °C (550 °F) y una presión superior de 0,35 MPa (manométrica) (50 psig) a no más de 2,0 MPa (manométrica) (290 psig) justo por debajo de la presión del reactor de hidroisomerización 50, lo que explica la caída de presión del equipo intermedio.

La corriente de combustible ecológico líquida en la línea 64 puede secarse y fraccionarse en una columna de producto 70 para producir tres corrientes. La corriente superior de producto se extrae de la columna de producto 70 en una línea superior, se condensa completamente en un enfriador y se alimenta a un separador. Una porción de la corriente superior condensada se recicla a la columna de fraccionamiento de producto 70 como reflujo a través de una línea de reflujo y se extrae una corriente líquida neta que comprende nafta ecológica en una línea de líquido superior neta 72. Se toma una corriente lateral líquida de un lado 71 de la columna de producto 70 en la línea 74 que comprende una corriente de parafina en el intervalo de combustible de aviación de un punto de ebullición inicial de 80 °C a 120 °C y un punto final de 290 °C a 310 °C. Tal como se usa en el presente documento, el término “punto de ebullición inicial” (PEI) significa la temperatura a la que la muestra comienza a hervir usando la norma ASTM D-86. Tal como se usa en el presente documento, el término “punto final” (PF) significa la temperatura a la que la muestra se ha evaporado por ebullición usando la norma ASTM D-86.

Se extrae una corriente de colas de producto de la columna de producto 70 a través de una línea de colas donde una porción de la corriente de colas del extractor fluye a través de una línea de rehervidor, un calentador de rehervidor y regresa calentada a la columna de fraccionamiento de producto 70. La porción restante de la corriente de colas de producto fluye a través de una línea de colas neta 76 que comprende diésel ecológico en el intervalo de carbonos C17 a C20. Una porción o la totalidad de la corriente de diésel ecológico puede reciclarse en la línea 56 para combinarse con la corriente de alimentación de hidroisomerización en la línea 48 e hidroisomerizarse en el reactor de hidroisomerización 50. Una porción o la totalidad del diésel ecológico puede recuperarse en la línea 78. La columna de fraccionamiento de producto 70 funciona en un intervalo de temperatura de colas de 250 °C (482 °F) y 350 °C (662 °F) y una presión superior de 200 mm Hg (abs. a 0 °C) (3,9 psia) a no más de 1,0 MPa (abs.) (145 psia).

La figura 2 representa una realización en la que la segunda corriente de alimentación en la línea 18' es una corriente de aceite mineral tal como queroseno y el segundo reactor de hidrotratamiento 22' contiene catalizador de hidrotratamiento. Muchos de los elementos en

la figura 2 tienen la misma configuración que en la figura 1 y llevan el mismo número de referencia. Elementos en la figura 2 que corresponden a elementos en la figura 1 pero que tienen una configuración llevan el mismo número de referencia que en la figura 1 pero están marcados con un símbolo de prima (').

- 5 La segunda corriente de alimentación en la línea 18' puede ser una corriente de alimentación de hidrocarburos convencionales que se extrae de la tierra, tal como una corriente de aceite mineral. En una realización, la corriente de alimentación de hidrocarburos en la línea 18' es preferiblemente una corriente de queroseno. La segunda corriente de alimentación puede comprender hidrocarburos que ebullicen en el intervalo de
- 10 un PEI de entre 70 °C y 120 °C, y un PF de entre 280 °C y 320 °C. La primera corriente de alimentación se hidrodeshidrogena y la corriente hidrodeshidrogenada se recupera y se procesa tal como se describió para la primera realización, pero la segunda corriente de alimentación se hidrotrea para eliminar heteroátomos y olefinas saturadas que pueden estar presentes en la corriente de alimentación de aceite mineral. La corriente hidrotreada
- 15 en la línea 28 se alimenta a un segundo separador 34 que puede estar en el mismo recipiente que el primer separador 30, pero la corriente hidrotreada líquida en la línea 36' puede alimentarse a una unidad de separación por adsorción 80 para separar parafinas normales de iso-parafinas. Se desean parafinas normales para la alquilación de detergentes y las isoparafinas se desean para corrientes de combustible.
- 20 Catalizadores de hidrotreamiento adecuados son cualquier catalizador de hidrotreamiento convencional conocido e incluyen aquellos que están compuestos por al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente hierro, cobalto y níquel, más preferiblemente cobalto y/o níquel, y al menos un metal del grupo VI, preferiblemente molibdeno y tungsteno, sobre un material de soporte de área de superficie grande, preferiblemente alúmina. Otros
- 25 catalizadores de hidrotreamiento adecuados incluyen catalizadores zeolíticos, así como catalizadores de metales nobles donde el metal noble se selecciona de paladio y platino. Está dentro del alcance de la presente descripción que se use más de un tipo de catalizador de hidrotreamiento en el reactor de hidrotreamiento 22'. El metal del grupo VIII está presente normalmente en una cantidad que oscila entre el 2 y el 20 % en peso,
- 30 preferiblemente entre el 4 y el 12 % en peso. El metal del grupo VI está presente normalmente en una cantidad que oscila entre el 1 y el 25 % en peso, preferiblemente entre el 2 y el 25 % en peso.

Las condiciones de reacción de hidrotreamiento preferidas incluyen una temperatura de 290 °C (550 °F) a 455 °C (850 °F), adecuadamente de 316 °C (600 °F) a 427 °C (800 °F)

35 y preferiblemente de 343 °C (650 °F) a 399 °C (750 °F), una presión de 2,8 MPa

(manométrica) (400 psig) a 17,5 MPa (manométrica) (2500 psig), una velocidad espacial horaria del líquido de la materia prima de hidrocarburo nueva de $0,1 \text{ h}^{-1}$, adecuadamente $0,5 \text{ h}^{-1}$, a 5 h^{-1} , preferiblemente de $1,5$ a 4 h^{-1} , y una tasa de hidrógeno de $84 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ (500 scf/bbl), a $1,011 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de aceite (6.000 scf/bbl), preferiblemente de $168 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de aceite (1.000 scf/bbl) a $1.250 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de aceite (7.500 scf/bbl), con un catalizador de hidrotratamiento o una combinación de catalizadores de hidrotratamiento.

La corriente hidrotratada líquida en la línea 36' se hace pasar a una unidad de separación de adsorbente 80. La corriente de alimentación en la línea de alimentación 36' se hace pasar a través de una válvula 101 en la unidad de separación de adsorbente 80 que suministra la alimentación a un lecho apropiado en un recipiente de adsorbente 86.

La corriente hidrodesoxigenada líquida en la línea 32 se fracciona en la columna extractora 40 como en la realización de la figura 1. La corriente de parafina normal pesada en la línea de colas neta 46' se alimenta a la columna de producto con una corriente de colas de refinado en una línea de colas neta 128 para fraccionarse en corrientes de combustible.

Tal como se usa en el presente documento, el término "una corriente rica en componente" o "una corriente de componente" significa que la corriente que sale de un recipiente tiene una mayor concentración del componente que la alimentación al recipiente. Tal como se usa en el presente documento, el término "una corriente pobre en componente" significa que la corriente pobre que sale de un recipiente tiene una menor concentración del componente que la alimentación al recipiente.

En la unidad de separación de adsorbente 80, la corriente hidrotratada líquida en la línea 36' se separa en una corriente de parafinas normales y una corriente de isoparafinas. Las parafinas normales en la corriente hidrotratada líquida entran selectivamente u ocluyen la estructura porosa de los componentes adsorbentes pero los hidrocarburos ramificados normalmente no entran en los poros. Las isoparafinas salen del proceso como una corriente de refinado. Para proporcionar un método útil para la separación de parafinas normales de iso-parafinas, es necesario desorber las parafinas normales ocluidas. En el proceso descrito pueden usarse adecuadamente pentano, hexano, heptano u octano iso o normal y mezclas de los mismos como desorbente para desorber parafinas normales en una corriente de extracto-desorbente.

El adsorbente usado en el recipiente de adsorbente preferiblemente comprende tamices moleculares de aluminosilicato que tienen diámetros de poro relativamente uniformes de 5 Angstroms. El adsorbente preferido se proporciona por tamices moleculares de tipo 5A comercialmente disponibles producidos y comercializados por UOP LLC en Des Plaines,

Illinois.

El recipiente de adsorbente 86 puede comprender una serie de lechos separados y espaciados verticalmente interconectados por una tubería 115 entre la parte inferior de un lecho y la parte superior de su lecho adyacente aguas abajo. La válvula 101 puede comprender una disposición de colector o una válvula rotatoria para hacer avanzar los puntos de entrada y salida de corrientes respectivas en una dirección aguas abajo. El recipiente de adsorbente 86 funciona en un modo de flujo descendente, aunque puede ser adecuado un flujo ascendente. Se muestra que el recipiente de adsorbente 86 tiene cuatro zonas principales I-IV por simplicidad, aunque estas zonas pueden subdividirse adicionalmente cuando se tienen en cuenta diferentes esquemas de lavado. El proceso global puede tener otros números de lechos, tales como ocho, doce o veinticuatro lechos, divididos entre las cuatro zonas principales I-IV.

La corriente hidrotratada se introduce a través de la línea 36' a través de la válvula 101 que está situada para enviar la corriente de alimentación a través de la línea 47 dentro del recipiente de adsorbente 86 entre las zonas I y II. El extracto se extrae entre las zonas II y III en la línea 33, se transporta a través de la válvula 101 en una línea de extracto 88 hasta una columna de fraccionamiento de extracto 90 para separar el desorbente del extracto. El desorbente se introduce a través de la línea de desorbente 92 a través de la válvula 101 que está situada para enviar el desorbente a través de una línea de desorbente 94 al proceso entre las zonas III y IV. El refinado se extrae entre las zonas IV y I a través de una línea de refinado 21, a través de la válvula 101 y a través de la línea 23 hasta la columna de fraccionamiento de refinado 110.

Se logra un flujo en contracorriente simulado haciendo avanzar periódicamente aguas abajo el punto de introducción de la corriente de alimentación y la corriente de desorbente al tiempo que se hace avanzar simultánea e igualmente aguas abajo el punto de extracción de la corriente de refinado y la corriente de extracto. La zona I se define como la zona delimitada entre la entrada de la corriente de alimentación y la salida de refinado; la zona II se define como la zona delimitada entre la salida de la corriente de extracto y la entrada de desorbente; la zona III se define como la zona delimitada entre la entrada de desorbente y la salida de extracto; y la zona IV se define como la zona delimitada entre la salida de la corriente de refinado y la entrada de la corriente de desorbente. Se prefiere un funcionamiento en fase líquida típico, por ejemplo, a temperaturas de 50 °C a 300 °C, y más particularmente no más de 260 °C, y presiones de ligeramente superior a la atmosférica a 30 atmósferas.

El refinado, caracterizado por comprender moléculas menos adsorbidas en el recipiente de adsorbente 86, se extrae del recipiente de adsorbente en la línea de refinado 21 a través de la válvula 101 y entra en la columna de fraccionamiento de refinado 110 a través de la línea 23. Puesto que se desea obtener un producto de parafina normal, se hace funcionar la columna de fraccionamiento de refinado 24 para separar dos fracciones, una corriente de colas de refinado rica en iso-parafinas, en una realización, rica en iso-parafinas C10 a C14, y una corriente de colas de desorbente rica en desorbente de parafina más ligero, en una realización, rica en parafinas normales C5 o C6. La corriente de colas superior de desorbente se extrae de la columna de fraccionamiento de refinado 110 en una línea superior 112, se condensa en un enfriador 113 y se alimenta a un separador 114. Una porción del refinado condensado superior se recicla a la columna de fraccionamiento de refinado 110 como reflujo a través de una línea de reflujo 115 y la porción restante del refinado condensado superior se extrae a través de una línea superior de refinado neta 116. La corriente superior de refinado neta es rica en desorbente de pentano o hexano normal que puede unirse a la corriente de desorbente de extracto en la línea 98. Ambos pueden reciclarse en la línea de desorbente 92 a través de la válvula 101 al recipiente de adsorbente 86 en la línea de desorbente 94.

La corriente de colas de refinado se extrae de la columna de fraccionamiento de refinado 110 a través de una línea de colas 125 donde una porción de la corriente de colas de refinado fluye a través de una línea de rehervidor 126, un calentador de rehervidor 127 y regresa calentada a la columna de fraccionamiento de refinado 110. La porción restante de la corriente de colas de refinado fluye a través de una línea de colas neta 128 como una corriente rica en isoparafinas, particularmente rica en isoparafinas C10-C14. Debido a que la corriente de colas de refinado es rica en isoparafinas, producirá una excelente materia prima de combustible y se alimenta a la columna de producto 70. La columna de fraccionamiento de refinado 110 funciona en un intervalo de temperatura de colas de 200 a 280 °C y una presión superior de alrededor de la presión atmosférica.

La corriente de extracto comprende moléculas más selectivamente adsorbidas sobre el adsorbente en el recipiente de adsorbente 86. El desorbente desplaza las parafinas normales selectivamente adsorbidas del adsorbente sólido en el lecho de desorbente III del recipiente de adsorbente 86. El extracto y el desorbente se extraen en la línea 33, y la válvula 101 conecta la línea 33 con la línea 88. El extracto y el desorbente extraídos del recipiente de adsorbente en la línea de extracto 33 conectada a través de la válvula 101 se dirige en la línea 88 a la columna de fraccionamiento de extracto 90. Puesto que se desea obtener un producto de parafina normal, se hace funcionar la columna de fraccionamiento

- de extracto 90 para separar dos fracciones, una corriente superior de extracto rica en parafinas normales, en una realización, rica en desorbente de pentano o hexano normal, y una corriente de colas rica en extracto de parafina normal, en una realización, rica en parafinas normales C10-C14. La corriente superior de desorbente se extrae de la columna
- 5 de fraccionamiento de extracto 90 en una línea superior 94, se condensa en un enfriador 95 y se alimenta a un separador 96. Una porción de la corriente superior de desorbente condensada se recicla a la columna de fraccionamiento de extracto 90 como reflujo a través de una línea de reflujo 97 y la porción restante de la corriente superior de desorbente condensada se extrae a través de una línea superior de extracto de desorbente neta 98.
- 10 La corriente superior de desorbente es rica en desorbente de pentano o hexano normal que puede unirse a la corriente de desorbente de refinado en la línea 116 que comprende una corriente de desorbente de refinado. Ambas pueden reciclarse en la línea de desorbente 92 a través de la válvula 101 al recipiente de adsorbente 86 en la línea de desorbente 94.
- 15 La corriente de colas de extracto se extrae de la columna de fraccionamiento de extracto 90 a través de una línea de colas 104 donde una porción de la corriente de colas de extracto fluye a través de una línea de rehervidor 106, un calentador de rehervidor 105 y regresa calentada a la columna de fraccionamiento de extracto 90. Una porción restante de la corriente de colas de extracto fluye a través de la línea 108 como una corriente rica en
- 20 parafinas normales, particularmente rica en parafinas normales C10-C14. La columna de fraccionamiento de extracto 90 funciona en un intervalo de temperatura de colas de 200 a 280 °C y una presión superior de presión atmosférica.
- La corriente de colas de extracto en una línea de colas de extracto 108 comprende una concentración sustancial de parafinas normales que pueden transportarse a una unidad de
- 25 alquilación de detergente en la figura 3 junto con la corriente de parafina normal ligera en la línea lateral 44 de la columna extractora 40.
- La figura 3 representa la unidad de alquilbenceno 200 a la que puede alimentarse en la línea 130 la corriente lateral líquida desde un lado 41 de la columna extractora 40 en la línea 44 que comprende la corriente de parafina normal ligera en el intervalo de carbonos
- 30 C10 a C13 de las figuras 1 y 2 y/o la corriente de colas de extracto que comprende una concentración sustancial de parafinas normales en la línea de colas de extracto 108 de la figura 2.

Tal como se muestra en la figura 3, la corriente de parafina normal ligera en el intervalo de carbonos C10 a C13 de la línea 44 y quizá la línea 108 se introduce en la unidad de

alquilbenceno 200 después de mezclarse con una corriente de parafinas de reciclaje en la línea 282. Las corrientes de parafina normal ligera en las líneas 44 y 108 también puede suplementarse con una corriente de decano normal en la línea 132 para cumplir las especificaciones de alquilación de detergentes y puede alimentarse una corriente de parafina normal ligera combinada en la línea 130 al reactor de deshidrogenación 210 en la unidad de alquilbenceno 200. En el reactor de deshidrogenación 210, las parafinas ligeras en la línea 130 se deshidrogenan en mono-olefinas de los mismos números de carbonos que en la corriente de parafina normal ligera. Normalmente, la deshidrogenación se produce a través de procesos catalíticos conocidos, tales como proceso Pacol popular comercialmente disponible de UOP LLC en Des Plaines, Illinois. También se producen di-olefinas (es decir, dienos) y compuestos aromáticos como resultado no deseado de las reacciones de deshidrogenación tal como se expresa en las siguientes ecuaciones:

Formación de mono-olefinas: $C_xH_{2x+2} \rightarrow C_xH_{2x} + H_2$

Formación de di-olefinas: $C_xH_{2x} \rightarrow C_xH_{2x-2} + H_2$

Formación de compuestos aromáticos: $C_xH_{2x-2} \rightarrow C_xH_{2x-6} + 2H_2$

Las condiciones de funcionamiento para el reactor de deshidrogenación 210 incluyen velocidades espaciales de 5 a 50 LHSV y de 20 a 32 LHSV; presiones de 35 kPa (5 psig) a 350 kPa (50 psig) y de 105 kPa (15 psig) a 175 kPa (25 psig); temperaturas de 400 a 500 °C y de 440 a 490 °C, y razones molares de hidrógeno con respecto a hidrocarburos de 1 a 12 y de 3 a 7. Un ejemplo de un catalizador adecuado es un catalizador de platino sobre alúmina donde el platino se atenúa con un metal atenuador. Se describe otro catalizador adecuado en el documento US 6.177.381. La unidad puede hacerse funcionar en seco o con inyección de agua hasta 2000 ppm en masa de agua.

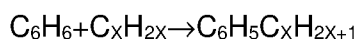
En la figura 3, sale una corriente de olefina normal ligera deshidrogenada 212 del reactor de deshidrogenación 210 que comprende mono-olefinas e hidrógeno, así como algunas di-olefinas y compuestos aromáticos. La corriente deshidrogenada en la línea 212 se suministra a un separador 220 para eliminar el hidrógeno de la corriente de olefina normal ligera deshidrogenada en la línea 212. Tal como se muestra, el hidrógeno sale del separador 220 en una corriente de reciclaje de hidrógeno 222 que puede reciclarse a la línea 20 en la figura 1 o la figura 2 para soportar los procesos de hidrodesoxigenación o hidrotratamiento aguas arriba.

El separador 220 produce una corriente de olefina normal ligera líquida deshidrogenada en una línea de colas 224 que comprende las mono-olefinas y cualquier di-olefina y compuesto

aromático formados durante la deshidrogenación. La corriente de olefina normal ligera líquida deshidrogenada 224 sale del separador 220 y entra en un reactor de hidrogenación selectiva 230, tal como un reactor DeFine disponible de UOP, LLC. El reactor de hidrogenación selectiva 230 hidrogena selectivamente al menos una porción de las di-
 5 olefinas en la corriente de olefina normal ligera líquida deshidrogenada 224 para formar mono-olefinas adicionales. Como resultado, se forma una corriente de olefina normal ligera deshidrogenada selectivamente 232 con una concentración aumentada de mono-olefinas.

Tal como se muestra, la corriente deshidrogenada selectivamente 232 pasa del reactor de hidrogenación selectiva 230 a un separador de compuestos ligeros 240, tal como una
 10 columna extractora, que elimina una corriente de compuestos finales ligeros en una línea superior 242 que contiene cualquier compuesto ligero, tal como butano, propano, etano y metano, que resultó del craqueo u otras reacciones durante el procesamiento aguas arriba. Con los compuestos finales ligeros eliminados, puede suministrarse una corriente de olefina normal ligera sin compuestos ligeros en una línea de colas 244 a una unidad de
 15 eliminación de compuestos aromáticos 250, tal como un proceso de potenciación Pacol disponible de UOP, LLC. La unidad de eliminación de compuestos aromáticos 250 elimina compuestos aromáticos en la línea 252 de la corriente de olefina normal ligera sin compuestos ligeros en la línea de colas 244 quizá mediante el contacto con un disolvente para producir una corriente de olefina normal ligera desaromatizada en el intervalo C10-
 20 C13 en la línea 254.

La corriente de olefinas normales ligeras en la línea 254 y una corriente de benceno 256 se alimentan a una unidad de alquilación 260. La unidad de alquilación 260 contiene un catalizador, tal como un catalizador de ácido sólido, que sustenta la alquilación del benceno con las mono-olefinas. Sílice fluorada-alúmina, fluoruro de hidrógeno (HF), cloruro de
 25 aluminio (AlCl₃) y catalizadores zeolíticos son ejemplos de catalizadores importantes en uso comercial para la alquilación de benceno con mono-olefinas lineales y puede usarse en la unidad de alquilación 260. Como resultado de la alquilación, se forma alquilbenceno, normalmente denominado alquilbenceno lineal (LAB), según la reacción:



30 y están presentes en un efluente de alquilación en la línea 262.

Las condiciones de funcionamiento adecuadas para la unidad de alquilación incluyen velocidades espaciales de 1 a 10 LHSV, presiones para mantener el funcionamiento en fase líquida tales como de 2,1 MPa (300 psig) a 4,2 MPa (600 psig), temperaturas en el intervalo de desde 80 °C hasta 180 °C y preferiblemente de 120 °C a 170 °C, y razones

molares de benceno con respecto a olefina de 3 a 40 y preferiblemente de 8 a 35.

Se suministran cantidades en exceso de benceno en la línea 256 a la unidad de alquilación 260 para lograr un alto grado de alquilación deseada. Por tanto, el efluente de alquilación 262 que sale de la unidad de alquilación 260 contiene alquilbenceno y benceno sin reaccionar. Además, el efluente de alquilación en la línea 262 puede incluir también algunas parafinas sin reaccionar. El efluente de alquilación en la línea 262 se hace pasar a una unidad de separación de benceno 270, tal como una columna de fraccionamiento, para separar el benceno sin reaccionar del efluente de alquilación. Este benceno sin reaccionar sale de la unidad de separación de benceno 270 en una corriente de reciclaje de benceno 272 que se suministra de nuevo a la unidad de alquilación 260 en la línea de benceno 256 para reducir el volumen de benceno nuevo requerido en la misma.

Tal como se muestra, sale una corriente con benceno extraído de la unidad de separación de benceno 270 en la línea 274 y entra en una unidad de separación parafínica 280, tal como una columna de fraccionamiento. En la unidad de separación parafínica 280, se eliminan parafinas sin reaccionar de la corriente con benceno extraído 274 en una corriente de parafina de reciclaje en la línea 282 y se encaminan a y se mezclan con la corriente de parafina normal ligera en la línea 44 y la corriente de colas de extracto en la línea de colas de extracto 108 para proporcionar la corriente de parafina normal ligera en la línea 130 para la deshidrogenación tal como se describió anteriormente. Además, se separa una corriente de alquilbenceno 284 mediante la unidad de separación parafínica 280 y se alimenta a una unidad de separación de alquilato 290. La unidad de separación de alquilato 290, que puede ser, por ejemplo, una unidad de fraccionamiento multicolumna, separa una corriente de colas de alquilato pesada 294 de una corriente de producto de alquilbenceno en la línea 292.

Como resultado de los procesos de separación tras la alquilación, se aísla el producto de alquilbenceno lineal en la línea 292 y sale de la unidad de alquilbenceno 200.

Al hidrodesoxigenar una alimentación biorrenovable que está concentrada en ácidos grasos libres con 12 y 14 átomos de carbono a una razón de hidrodesoxigenación moderada que es menor que la razón de hidrodesoxigenación utilizada para corrientes biorrenovables tradicionales tales como aceite vegetal o incluso materias primas minerales, pueden producirse parafinas normales en el intervalo deseado por la industria de detergentes. Puede realizarse o bien hidroisomerización o bien una separación iso-normal para generar corrientes de combustibles ecológicos.

Ejemplo

Se cargó una alimentación de PKO en una planta piloto de hidrodesoxigenación que funcionaba a las razones de hidrodesoxigenación mostradas en la tabla 1. Las razones de hidrodesoxigenación se ajustaron afinando el catalizador y seleccionando la temperatura de reacción.

5 Tabla 1

% de HDO	92 %	75 %	60 %	55 %	50 %	40 %	35 %	30 %
nC10	6,7	5,2	4,0	3,6	3,2	2,5	2,2	1,8
nC11	6,6	19,8	30,4	33,7	37,0	43,3	46,3	49,2
nC12	83,2	64,6	49,6	44,9	40,3	31,4	27,2	23,0
nC13	3,5	10,4	16,0	17,8	19,5	22,8	24,4	26,0
Peso mol. prom.	167,3	166,7	166,2	166,0	165,9	165,6	165,5	165,4

Razones de hidrodesoxigenación del 40, 50 y 55 % en la planta piloto proporcionaron selectividades de nC11-13 y un peso molecular en los intervalos especificados por un fabricante de detergentes a modo de ejemplo en la tabla 2.

Tabla 2

Componente	Intervalo, % en peso
C10	13,5-22
C11	29,6-44,5
C12	25,5-45,7
C13	10,5-31
Isoparafinas	<1,5
Peso mol. prom.	160-164

- 10 Para cumplir las especificaciones de un fabricante de detergentes a modo de ejemplo, se añadió C10 normal para generar nC10-13 en los intervalos de peso especificados de la tabla 2 tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

% de HDO	55 %	50 %	40 %
nC10	13,5	13,6	13,7
nC11	30,2	33,0	38,3
nC12	40,3	36,0	27,8

nC13	16,0	17,4	20,2
Peso mol. prom.	163,2	163,0	162,5

Se produjeron isoparafinas por debajo del 1,5 % en peso máximo, y el peso molecular promedio resultante cumplía la especificación de detergente de la tabla 2. Al hacer funcionar la reacción de hidrodesoxigenación para lograr las razones de hidrodesoxigenación deseadas, pueden hidrodesoxigenarse alimentaciones biorrenovables apropiadas hasta las selectividades deseadas, particularmente para cumplir las especificaciones de fabricación de detergentes.

Realizaciones específicas

Aunque lo siguiente se describe conjuntamente con realizaciones específicas, se entenderá que esta descripción pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción anterior y las reivindicaciones adjuntas.

Una primera realización de la invención es un aparato para hidroprocesar dos corrientes de alimentación que comprende hidrodesoxigenar una corriente de alimentación biorrenovable en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrodesoxigenación para producir una corriente hidrodesoxigenada; hidrotratar una segunda corriente de alimentación en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrotratamiento para proporcionar una corriente hidrotratada; fraccionar la corriente hidrodesoxigenada para proporcionar una corriente de parafina normal ligera y una corriente de parafina normal pesada; y mezclar una porción de la corriente hidrotratada con la corriente de parafina normal ligera o la corriente de parafina normal pesada. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo en donde la corriente de parafina normal pesada se mezcla con una corriente hidrotratada líquida para proporcionar una corriente de alimentación de isomerización e hidroisomerizar la corriente de alimentación de hidroisomerización en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidroisomerización para producir una corriente de hidroisomerizado. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo que comprende además deshidrogenar la corriente de parafina normal ligera para producir una corriente de olefina normal ligera y alquilar la corriente de olefina normal ligera con una corriente de benceno para producir una corriente de alquilbenceno. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo en donde la corriente de alimentación biorrenovable está concentrada en ácidos grasos libres

- que tienen 12 y 14 átomos de carbono. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo además en donde la segunda corriente de alimentación es una corriente de alimentación biorrenovable que comprende aceite biorrenovable convencional. Una
- 5 realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo que comprende además separar una corriente rica en parafinas normales de una corriente hidrotratada líquida; mezclar la corriente rica en parafinas normales con la corriente de parafina normal ligera; deshidrogenar la corriente de parafina normal ligera para producir una corriente de olefina
- 10 normal ligera y alquilar la corriente de olefina normal ligera con una corriente de benceno para producir una corriente de alquilbenceno. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo en donde la segunda corriente de alimentación es una corriente de alimentación de queroseno. Una realización de la invención es una, cualquiera o la
- 15 totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo que comprende además hacer funcionar la etapa de hidrodeshidrogenación a una razón de hidrodeshidrogenación del 35 al 60 %. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo que comprende además hacer funcionar la etapa de
- 20 hidrotratamiento a una razón de hidrodeshidrogenación mayor que en la etapa de hidrodeshidrogenación. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la primera realización en este párrafo que comprende además separar la corriente de hidroisomerizado en nafta y combustible de aviación.
- 25 Una segunda realización de la invención es un aparato para hidrodeshidrogenar dos corrientes de alimentación que comprende hidrodeshidrogenar una corriente de alimentación biorrenovable en presencia de hidrógeno y un primer catalizador de hidrodeshidrogenación para producir una primera corriente hidrodeshidrogenada; hidrodeshidrogenar una segunda corriente de alimentación en presencia de hidrógeno y un segundo catalizador de
- 30 hidrodeshidrogenación para proporcionar una segunda corriente hidrodeshidrogenada; fraccionar la primera corriente hidrodeshidrogenada para proporcionar una corriente de parafina normal ligera y una corriente de parafina normal pesada; y mezclar una porción de la segunda corriente hidrodeshidrogenada con la corriente de parafina normal ligera o la corriente de parafina normal pesada. Una realización de la invención es una, cualquiera o
- 35 la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la segunda realización en este párrafo en donde la primera etapa de hidrodeshidrogenación se realiza a una razón de

hidrodesoxigenación diferente de la segunda etapa de hidrodesoxigenación. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la segunda realización en este párrafo que comprende además mezclar la corriente de parafina normal pesada con una segunda corriente

5 hidrodesoxigenada líquida para proporcionar una corriente de alimentación de hidroisomerización e hidroisomerizar la corriente de alimentación de hidroisomerización en presencia de hidrógeno y catalizador de hidroisomerización para producir una corriente de hidroisomerizado. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la segunda realización en este párrafo que

10 comprende además deshidrogenar la corriente de parafina normal ligera para producir una corriente de olefina normal ligera y alquilar la corriente de olefina normal ligera con una corriente de benceno para producir una corriente de alquilbenceno. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la segunda realización en este párrafo en donde la corriente de alimentación

15 biorrenovable está concentrada en hidrocarburos que tienen 12 y 14 átomos de carbono. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la segunda realización en este párrafo además en donde la segunda corriente de alimentación es una corriente de alimentación biorrenovable que comprende aceite vegetal convencional.

20 Una tercera realización de la invención es un aparato para producir alquilbenceno a partir de una materia prima renovable que comprende hidrodesoxigenar una corriente de alimentación biorrenovable en presencia de hidrógeno y un primer catalizador de hidrodesoxigenación a una primera razón de hidrodesoxigenación para producir una primera corriente hidrodesoxigenada; hidrodesoxigenar una segunda corriente de

25 alimentación en presencia de hidrógeno y un segundo catalizador de hidrodesoxigenación a una segunda razón de hidrodesoxigenación para producir una segunda corriente hidrodesoxigenada; y mezclar al menos una porción de la primera corriente hidrodesoxigenada con al menos una porción de la segunda corriente hidrodesoxigenada. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones

30 anteriores en este párrafo hasta la tercera realización en este párrafo que comprende además fraccionar la primera corriente hidrodesoxigenada para proporcionar una corriente de parafina normal ligera y una corriente de parafina normal pesada y deshidrogenar la corriente de parafina normal ligera para producir una corriente de olefina normal ligera y alquilar la corriente de olefina normal ligera con una corriente de benceno para producir

35 una corriente de alquilbenceno. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la tercera realización en este

párrafo que comprende además mezclar una segunda corriente hidrodeshidrogenada líquida tomada de la segunda corriente hidrodeshidrogenada con la corriente de parafina normal pesada para proporcionar una corriente de alimentación de hidroisomerización e hidroisomerizar la corriente de alimentación de hidroisomerización en presencia de
5 hidrógeno y catalizador de hidroisomerización para producir una corriente de hidroisomerizado y separar la corriente de hidroisomerizado en nafta y combustible de aviación o diésel. Una realización de la invención es una, cualquiera o la totalidad de las realizaciones anteriores en este párrafo hasta la tercera realización en este párrafo que comprende además hacer funcionar la primera etapa de hidrodeshidrogenación a una razón
10 de hidrodeshidrogenación del 35 al 60 %.

Sin elaboración adicional, se cree que, usando la descripción anterior, un experto en la técnica puede utilizar la presente divulgación en toda su extensión y determinar fácilmente las características esenciales de esta divulgación, sin apartarse del espíritu y alcance de la misma, para realizar diversos cambios y modificaciones de la divulgación y adaptarla a
15 diversos usos y condiciones. Las realizaciones específicas preferidas anteriores, por tanto, han de interpretarse como simplemente ilustrativas, y no limitativas del resto de la divulgación en modo alguno, y que pretenden cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En lo anterior, todas las temperaturas se exponen en grados Celsius y todas las partes y
20 porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para producir alquilbenceno lineal que comprende:

un reactor de hidrodeshidrogenación (16) que está en comunicación con una tubería de alimentación biorrenovable (12) y una primera tubería de hidrógeno (14);

5 una tubería de corriente hidrodeshidrogenada (26) que contiene una corriente hidrodeshidrogenada y que está en comunicación con el reactor de hidrodeshidrogenación (16);

un reactor de hidrotreatmento (22) que está en comunicación con una segunda tubería de alimentación (18) y una segunda tubería de hidrógeno (20);

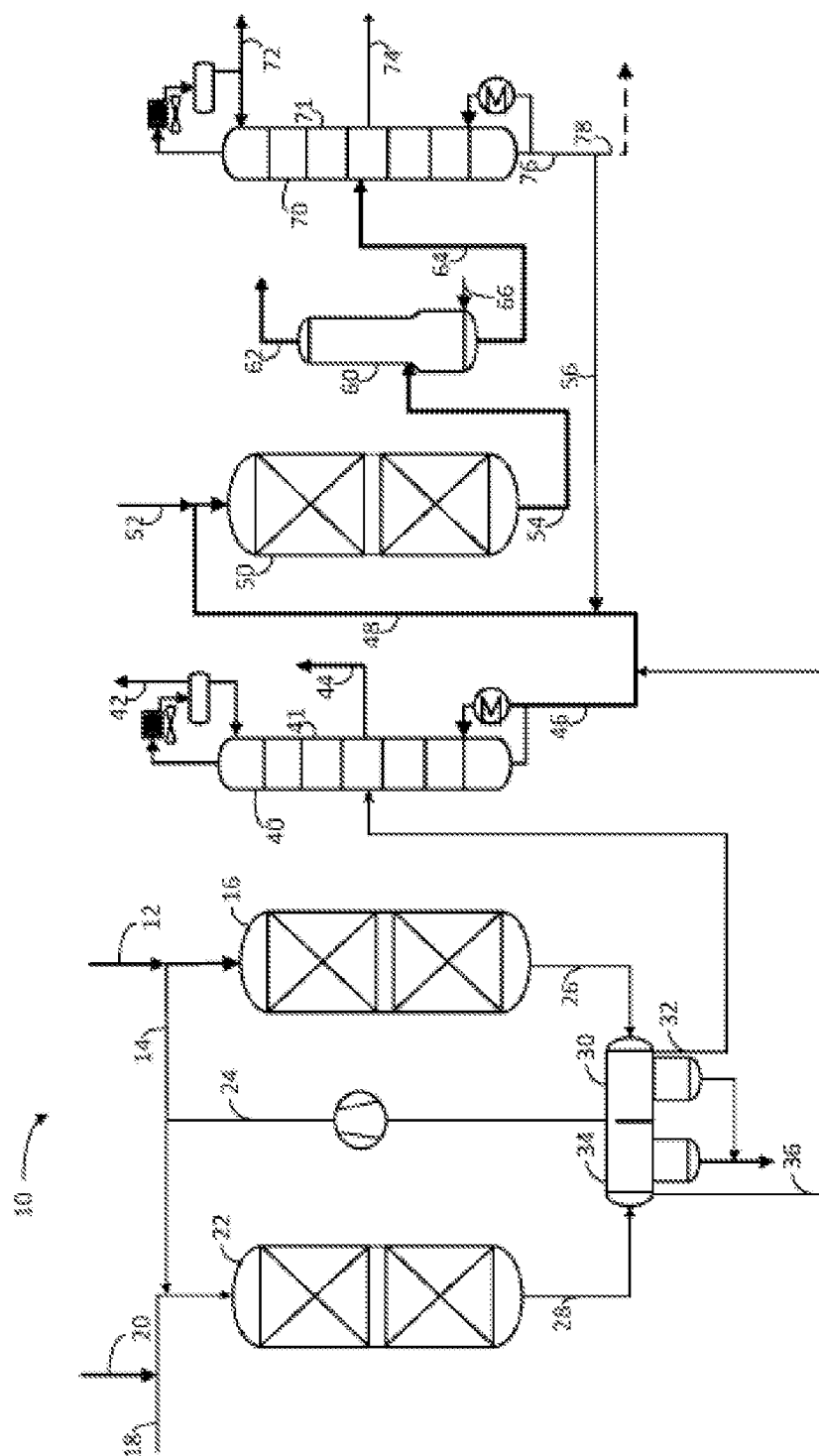
una tubería de corriente hidrotreated (28) que contiene una corriente hidrotreated y que
10 está en comunicación con el reactor de hidrotreatmento (22);

un fraccionador (40) que está en comunicación aguas abajo con dicho reactor de hidrodeshidrogenación (16);

un reactor de deshidrogenación (210) que está en comunicación aguas abajo con dicho fraccionador (40); y

15 una unidad de alquilación (260) que está en comunicación aguas abajo con dicho reactor de deshidrogenación (210).
2. El aparato de la reivindicación 1 que comprende además un primer separador (30) que está en comunicación aguas abajo con dicha corriente hidrodeshidrogenada que está contenida en la tubería de corriente hidrodeshidrogenada (26) y un segundo separador (34)
20 que está en comunicación aguas abajo con dicha corriente hidrotreated que está contenida en la tubería de corriente hidrotreated (28).
3. El aparato de la reivindicación 2, en donde dicho primer separador (30) y dicho segundo separador (34) están en un mismo recipiente separados con un deflector.
4. El aparato de la reivindicación 2, en donde dicho fraccionador (40) está en comunicación
25 aguas abajo con dicho primer separador (30).
5. El aparato de la reivindicación 2 que comprende además una tubería de corriente hidrodeshidrogenada líquida (32) que contiene una corriente hidrodeshidrogenada líquida y que está en comunicación con el primer separador (30), y una tubería de corriente hidrotreated líquida (36) que contiene una corriente hidrotreated líquida y que está en comunicación con
30 el segundo separador (34).

6. El aparato de la reivindicación 1, en donde dicho reactor de deshidrogenación (210) está en comunicación aguas abajo con una tubería de parafina normal ligera (44) de dicho fraccionador (40).
7. El aparato de la reivindicación 1 que comprende además un reactor de hidroisomerización (50) que está en comunicación aguas abajo con una tubería de parafina normal pesada (46) de dicho fraccionador (40) y dicho reactor de hidrotratamiento (22).
8. El aparato de la reivindicación 1 que comprende además una columna de producto que está en comunicación aguas abajo con una tubería de parafina normal pesada (46) de dicho fraccionador (40) y una unidad de separación por adsorción que está en comunicación aguas abajo con dicho reactor de hidrotratamiento.



ॐ

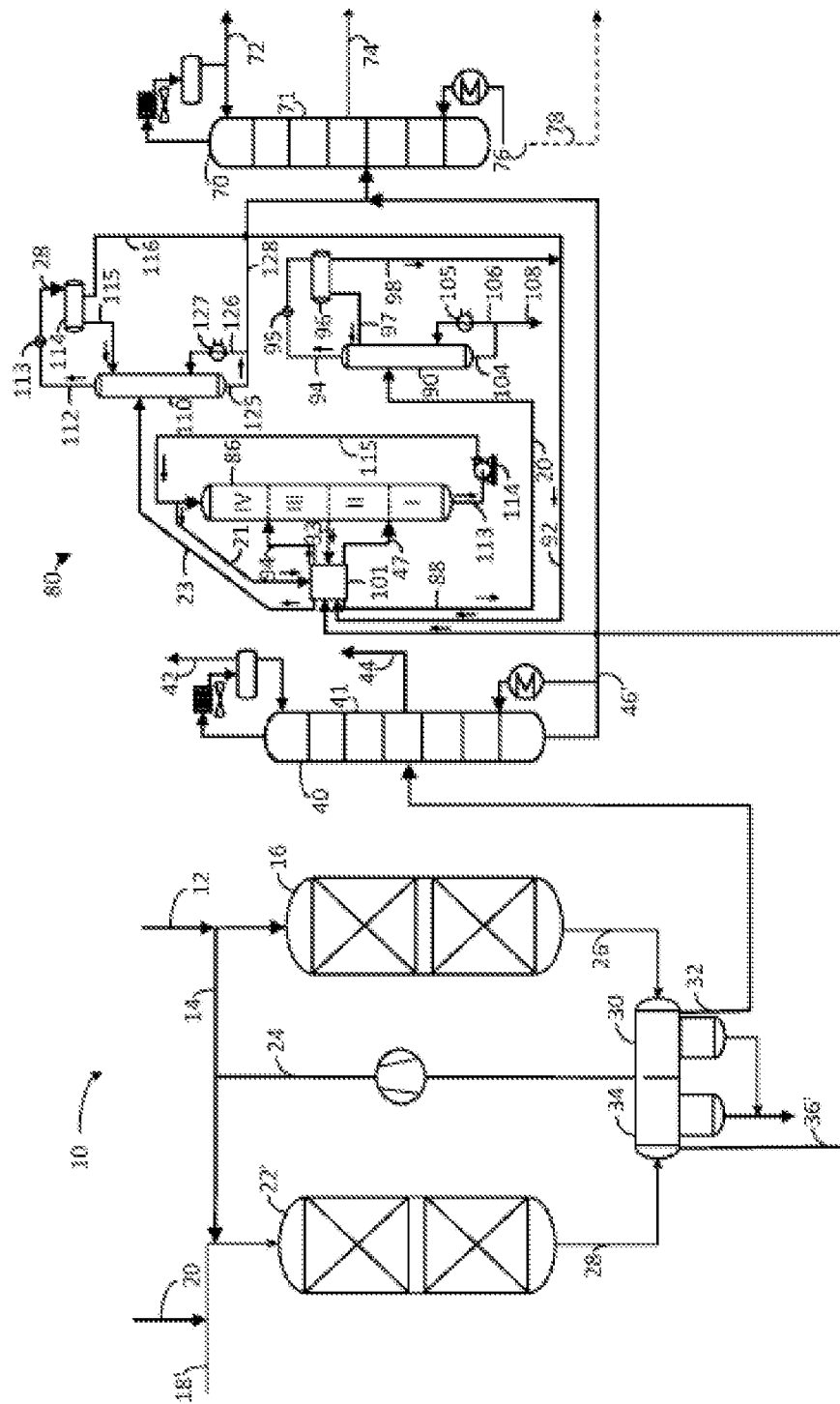


FIG. 2

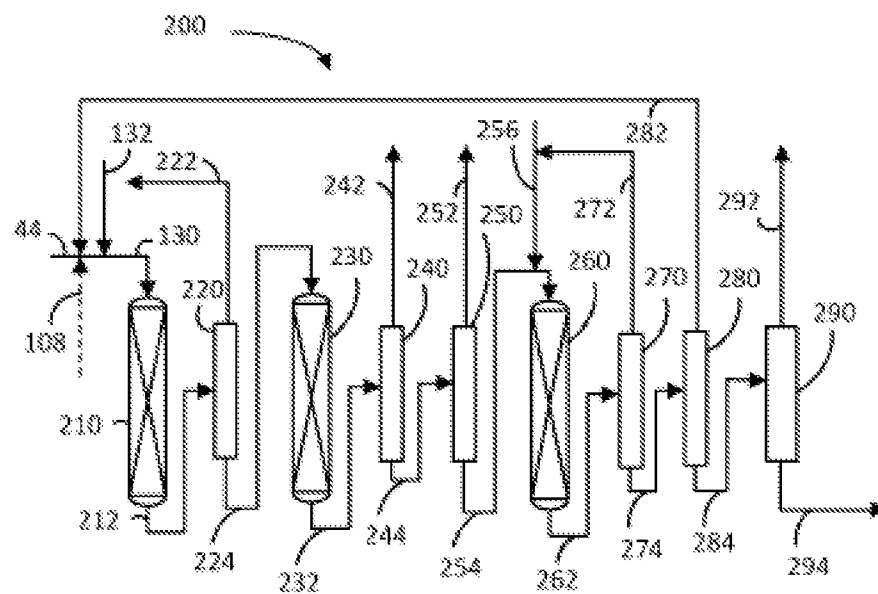


FIG. 3