



149351
20 JUN. 1940

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se presenta para unir a la solicitud
de
PATENTE DE INVENCION
formulada el 1º de mayo de 1940, con el nº 149.351
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años
a nombre de la UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY,
entidad norteamericana, establecida en 310, South
Michigan Avenue, Chicago, Illinois, ESTADOS UNIDOS
DE AMERICA, por
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
"GASOLINAS PARA MOTOR Y PARA AVIACION"

Este invento se refiere a un procedimiento
de tratar aceites y gases hidrocarbureados para ob-
ner de ellos altos rendimientos de gasolina de mo-



5 tor y de aviación. Mas específicamente se refiere a
un procedimiento que comprende una serie de operacio-
nes individuales combinadas de un modo nuevo y ventajoso,
de manera que los aceites hidrocarbureados que se
tratan pirolíticamente y los hidrocarburos normalmente
gaseosos que se tratan catalíticamente se convierten
10 en materiales del campo de ebullición de la
gasolina de alto índice de octano.

El presente invento permite producir, partiendo
de aceites hidrocarbureados de campo de ebullición
relativamente amplio, una serie completa de gaso-
15 linas, incluyendo tanto los combustibles de aviación
como de motor, en calidad y proporciones requeridas
para satisfacer las demandas del mercado, mediante
un sistema coordinado de los tratamientos mas
adecuados, para las varias distintas fracciones del
material inicial y para los productos intermedios de
20 conversión formados en el procedimiento.

En la práctica, para obtener los productos
deseados de los materiales hidrocarbureados especiales
sometidos a procedimiento, no es asunto de elección
indiferente el seleccionar las varias operaciones
25 de procedimiento, sino que mas a menudo surgen in-
cluso dificultades en la selección de dichas operaciones
para obtener la correlación debida, de manera que vir-
tualmente todos los productos intermedios de conversión
formados en el tratamiento pirolítico, por ejemplo,
30 se convierten en productos más útiles. La produc-



20

ción de la cantidad necesaria de gasolina de aviación,
por ejemplo, exige una gran cantidad de gas, cuya ma-
yor parte debe producirse dentro del sistema, y en el
35 caso de polimerización para producir gasolina de avia-
ción, dicho gas debe tener un contenido satisfactorio
de isobutano además de butenos normales para permi-
tir rendimientos óptimos de iso-octano con respecto
a la cantidad relativa al número de octano. Para
40 obtener el gas requerido para este objeto, la exten-
sión y el caracter de los tratamientos productores
de gas deben relacionarse con la cantidad y naturale-
za de los materiales que han de ser sometidos a crack-
ing y reformados, y esta correlación debe al propio
45 tiempo proveer adecuadamente a la consecución de las
proporciones y calidades deseadas de diversas frac-
ciones de gasolina. Cantidades mas apreciables de
gas producido en periodos intermedios del procedi-
miento no pueden utilizarse para la producción de
50 gasolina de aviación, y los métodos adecuados de so-
meter dicho gas a procedimiento ulterior deben estar
relacionados con las restantes operaciones del pro-
cedimiento de tal manera que aseguren la escala de-
seada de productos y una correlación armónica de todas
55 las operaciones del procedimiento.

El presente invento constituye una solu-
ción práctica de este caracter y permite producir,
de una manera altamente eficaz y económica, las ga-
solinas deseadas, juntamente con un máximo de gasoli-



60 línea de aviación, partiendo de una carga de aceite hidrocarbonado bruto.

En general, el presente invento consigue producir gasolinas tanto de motor como de aviación por un procedimiento que comprende en sustancia separar una carga de aceite hidrocarbonado en una gasolina ligera, que contiene los hidrocarburos normalmente gaseosos presentes en la carga de aceite hidrocarbonado; una gasolina pesada, y un residuo de destilación; someter a cracking térmico al residuo de destilación; reformar al propio tiempo térmicamente la gasolina pesada; separar sustancialmente los productos de conversión del cracking y reformar térmicos en gasolina no estabilizada, en productos intermedios de conversión y residuo líquido; recuperar éste último residuo; volver por lo menos una parte importante de los productos intermedios de conversión al cracking térmico; recuperar la mencionada gasolina ligera y separadamente producir gasolina estabilizada separando productos normalmente gaseosos de la gasolina no estabilizada; separar sustancialmente los productos normalmente gaseosos, formados en el cracking y reforma térmicos y separados de la gasolina no estabilizada, en una fracción butano-butano, una fracción propano-propeno y productos normalmente gaseosos más ligeros; recuperar por separado estos últimos y la gasolina estabilizada, y someter la fracción butano-butano y la fracción pro-

65
70
75
80
85



90

propano-propeno a un ulterior tratamiento de conversión
separado, para producir hidrocarburos de gasolina de
alto octano satisfactorio.

95

Una parte de este procedimiento del
invento comprende principalmente el tratamiento de
cracking además del residuo de destilación, junta-
mente con el tratamiento de reforma térmica de una
fracción de gasolina pasada aislada en el tratamiento
de destilación; el tratamiento de deshidrogenación
de los butanos introducidos con la carga y reformados

100

en el procedimiento para efectuar una conversión
sustancial en butanos; el tratamiento selectivo de
polimerización efectuado en unión con el tratamiento
de hidrogenación en el cual una importante porción
de los butanos producidos como arriba se dice se con-
vierten en iso-butano; un tratamiento de polimeriza-
ción del butano normal efectuado en unión con un tra-

105

tamiento de hidrogenación en el cual una porción im-
portante de los butanos restantes después de dicho
tratamiento de polimerización selectiva, se convier-
te en polímeros normalmente líquidos saturados, y un
tratamiento de polimerización de la fracción propano-

110

propeno aislada para producir un intermedio del procedimien-
to.

115

El término tratamiento de cracking y refor-
ma térmica usados en la memoria y en las reivindi-
caciones se refieren a la conversión concurrente de
residuos hidrocarbonados que hierven por encima del



campo de la gasolina en hidrocarburos que hierven dentro de dicho campo, y al tratamiento de la gasolina para mejorar el índice de octano de la misma sin alterar excesivamente su campo de ebullición.

- 120 El tratamiento de deshidrogenación se refiere a la escisión de enlaces de carbono-hidrógeno para producir hidrocarburos olefinicos de hidrocarburos parafinicos. El tratamiento de polimerización selectivo se refiere a la polimerización cruzada controlada
- 125 entre iso-butenos y butenos normales para producir iso-octanos, al paso que el tratamiento de polimerización del buteno normal o no selectiva se refiere al tratamiento de polimerización principalmente de butenos normales, por ejemplo, los gases residuales del citado tratamiento de polimerización selectiva. El término "tratamiento de polimerización de propeno" se refiere al tratamiento a que se somete la fracción propeno-propeno aislada como producto intermedio del procedimiento, para obtener polímeros del campo de ebullición de la gasolina.
- 135

En una realización particular, el presente invento comprende separar virtualmente la carga, que puede comprender un aceite hidrocarbonado de campo de ebullición relativamente amplio y que contenga disueltos hidrocarburos normalmente gaseosos en una fracción de propano y gas ligero que se recupera, una fracción de butano, fracciones de gasolina ligera y pesada y residuo de destilación; recuperar la fracción

140



20

- ción de gasolina ligera ; someter el residuo de desti-
- 145 lación a tratamiento de cracking térmico, concurren-
- tamente con el tratamiento de reforma térmico de la
- fracción de gasolina pesada; separar sustancialmente
- 150 los productos de los tratamientos térmicos de refor-
- ma y de cracking en una fracción de gasolina no esta-
- bilizada, productos de conversión intermedios y re-
- sido líquido, y recuperar este último, volviendo los
- productos de conversión intermedios a tratamientos
- térmicos de reforma y de cracking, separando sustan-
- 155 cialmente la gasolina no estabilizada en productos,
- ligeros normalmente gaseosos que se recuperan, una
- fracción propano-propano, una fracción butano-butano,
- y una fracción de gasolina estabilizada; recuperar
- esta última como producto del procedimiento; some-
- 160 tar la fracción propano-propano a tratamiento de po-
- limerización de propano; separar sustancialmente los
- productos del tratamiento de polimerización de pro-
- pano en una fracción de propano y una fracción de
- gasolina polímera, y recuperar por separado la frac-
- 165 ción de propano y la de gasolina polímera como pro-
- ductos del procedimiento; mezclar la fracción de bu-
- tano- separada como antes se dice con una fracción
- de butano residual separada como después se dirá, y
- someter la mezcla a tratamiento de deshidrogenación;
- separar sustancialmente hidrógeno de los productos
- 170 deshidrogenados formados en dicho tratamiento de des-
- hidrogenación para usarlos como después se dirá; mez-



175 clar los productos deshidrogenados con la fracción
 butano-buteno separada como antes se dice y someter
 la mezcla a tratamiento de polimerización selectivo;
 180 separar sustancialmente los productos de este tra-
 tamiento de polimerización selectiva en una fracción
 polimera pesada, una fracción iso-octeno y una
 fracción butano-buteno residual, y recuperar la
 fracción polimera pesada; someter la fracción iso-
 185 octeno a tratamiento de hidrogenación; utilizar en
 este último tratamiento por lo menos una parte del
 hidrógeno separado como antes se dice y recuperar
 iso-octano del tratamiento de hidrogenación citado
 someter la fracción butano-buteno residual a poli-
 190 merización del buteno normal y separar sustancialmente
 los productos en una fracción polimera pesada, una
 fracción polimera líquida compuesta principalmente
 de dímeros de los butenos, y una fracción buteno resi-
 dual; recuperar la fracción polimera líquida y vol-
 ver la fracción butano residual al tratamiento de
 deshidrogenación; someter la fracción polimera lí-
 quida a tratamiento de hidrogenación y recuperar
 de ella polímeros hidrogenados.

195 El dibujo adjunto representa en forma de
 un diagrama de paso un método para conseguir los
 objetos del invento. Las operaciones especiales del
 procedimiento y sus detalles particulares se expon-
 drán detalladamente en la descripción que sigue.

Con referencia al diagrama, diremos que el



20

200 aceite de carga, que preferiblemente comprende un
aceite de campo de ebullición relativamente amplio,
como aceite bruto, se introduce por la tubería 1 en
la zona de separación 2. Algunos aceites hidrocar-
205 burados no contienen o contienen muy pocos hidrocar-
buros normalmente gaseosos disueltos, y, en tales
casos, la separación realizada en la zona 2, implica-
rá únicamente un simple fraccionamiento en el cual la
carga se separa virtualmente en una fracción de gaso-
lina ligera, una fracción de gasolina pasada, y un
210 residuo de destilación, pero en la mayoría de los
casos, el aceite de carga contendrá por lo menos al-
gunos hidrocarburos normalmente gaseosos disueltos,
y en tal caso el aceite de carga puede primero desti-
larse para separar fracciones de gasolina ligera y
215 pesada y un residuo de destilación, y la fracción
de gasolina ligera se somete después a estabilización
para separar los hidrocarburos normalmente gaseosos
disueltos y condensados. Cuando los hidrocarburos
normalmente gaseosos así separados contienen propano
220 y gases más ligeros, esta fracción puede someterse
a despropanización, con lo cual puede recuperarse
una fracción de propano y gas ligero y una fracción
butano. La fracción de gasolina ligera separada en
la zona 2, y que comprende con preferencia una frac-
225 ción de hidrocarburos normalmente líquidos con un
punto de ebullición final inferior a 135° C, se se-
para por la tubería 4 y se dirige a enfriamiento y



almacenaje o a un tratamiento ulterior. La zona es-
tabilizadora o desbutanizadora pueden hacerse funcionar
230 de manera que la fracción de gasolina ligera se-
parada de ella sea de la presión de vapor deseada;
o por otra parte, la fracción de gasolina ligera
puede desbutanizarse virtualmente por completo y
después de mezclar la gasolina ligera con destilados,
235 producidos como después se dice, puede añadirse bu-
tano para hacer el destilado de la deseada presión
de vapor.

Las fracciones de propano y gas más ligero,
cuando estos gases existen, se separan, en el caso
240 aquí representado, por la tubería 3 y se recuperan
o se disponen de ellos en cualquier forma adecuada.

La fracción de gasolina pesada separada
en la zona 2 compuesta esencialmente de hidrocarburos
que hierven a menos de unos 245° C, se dirige por
245 la tubería 5 y se mezcla, si se desea, con pro-
ductos intermedios de conversión ligeros formados en
el procedimiento y que se introducen como después se
describe, y la mezcla se somete a tratamiento térmi-
co de reforma en el sistema, y de reforma y de crack-
250 ing térmicos. Juntamente el residuo de destilación
separado de la zona 2 por la tubería 6 puede mezclar-
se con productos intermedios de conversión pesados,
para someter esta mezcla a tratamiento de cracking
térmico en el sistema de reforma y cracking térmicos.
255 El tratamiento de reforma y de cracking térmicos em-



pleado en la zona 7 se destina con preferencia a con-
vertir el aceite hidrocarburoado mas pesado en hidro-
carburos del campo de ebullición de la gasolina y
a tratar térmicamente los hidrocarburos de punto de
260 ebullición más bajo, como la gasolina y la nafta, pa-
ra mejorar su índice de octano sin modificar ex-
clusivamente el campo de ebullición. El sistema 7
de reforma y cracking térmico puede construirse y
hacerse funcionar con arreglo a la practica bien co-
265 nocida en el arte; por ejemplo, el procedimiento Dubbs
o cualquier otro en que aceites relativamente pesados
son sometidos a cracking térmicamente, para producir
gasolina de alto valor antidetonante, y aceites rela-
tivamente ligeros, como gasolinas o naftas, se refor-
270 man en gasolina de alto valor antidetonante con produc-
ción concurrente de productos normalmente gaseosos que
comprendan una alta proporción de butenos, puedan ser
empleados dentro del objeto del presente invento.

La forma preferida del tratamiento en el sis-
275 tema 7 consiste en someter a cracking térmicamente el
residuo de destilación y los productos de conversión
intermedios en un serpentín calentador y una cámara
de reacción comunicante, y reforma la fracción de
gasolina pesada en un serpentín calentador aparte,
280 pero el invento ofrece tambien la separación de los
productos intermedios de conversión en fracciones li-
geras y pesadas, con vuelta de los productos de con-
versión intermedios ligeros al serpentín calentador,



285 Al cual se suministra la gasolina pesada, y vuelta de
los productos de conversión intermedios pasados al
serpentín calentador y cámara de reacción comunican-
te, en que sufre conversión el residuo de destilación.
Cuando se emplean serpentines calentadores separados,
290 el serpentín a que se suministra el residuo de desti-
lación junto con otros aceites de alta ebullición,
puede emplear una temperatura de salida comprendida,
por ejemplo entre 495 y 540° C, con una presión super-
atmosférica de la escala de 13,5 a 40 atmósferas o
mas, y el serpentín a que se suministra la gasolina
305 pesada puede emplear una temperatura de salida, por
ejemplo de 482 a 566° C, con presión superatmosféri-
ca de la escala de 20 a 68 atmósferas o mas.

Los productos de conversión de la zona 7
de reforma y cracking térmicos se dirigen por la ta-
300 berna 8 a la zona de separación 9, donde se separan
cuerpos inicialmente en una fracción de gasolina no esta-
bilizada que contiene disueltos y condensados produc-
tos normalmente gaseosos, productos intermedios de
conversión ligeros y pesados, y residuo líquido.
305 Ordinariamente esta separación se realiza usando
una zona de vaporización y separación en la cual el
residuo líquido no vaporoso se separa de los productos
de conversión vaporosos, y una zona fraccionante en
la cual la fracción de gasolina no estabilizada se se-
310 para de los productos intermedios de conversión lige-
ros y pesados, y estos últimos se condensan como con-



315 densado de reflujo en la zona fraccionante. La separación entre los productos intermedios de conversión ligeros y pesados puede también hacerse en la zona fraccionante cuando se desea este procedimiento. Los productos intermedios de conversión ligeros separados en la zona 9 se extraen de ella por la tubería 12 y se mezclan con la fracción de gasolina pesada en la tubería 5, como antes se ha descrito, mientras que los
320 productos intermedios de conversión pesados se extraen por la tubería 11 y se mezclan con el residuo de destilación en la tubería 6, como antes se ha dicho. El residuo líquido separado en la zona 9 se extrae de ella por la tubería 10 y se recupera como un producto del procedimiento.
325

La fracción de gasolina no estabilizada separada en la zona 9 se extrae por la tubería 13 y se suministra a la zona de concentración o estabilización 14, donde se separa sustancialmente en productos gaseosos ligeros, compuestos esencialmente de
330 etano, etileno, metano e hidrógeno, una fracción propano-propano, una fracción butano-butano y una fracción de gasolina estabilizada. La separación arriba descrita puede realizarse en la zona 14 usando un estabilizador en el cual virtualmente todos los productos normalmente gaseosos disueltos y condensados, incluyendo butanos y butenos, se separan de la gasolina, y en tal caso la gasolina tendrá una presión de vapor relativamente baja, o la estabilización podrá
335



340 comprender únicamente la separación de una cantidad
suficiente de productos normalmente gaseosos para
producir una gasolina de la presión de vapor desea-
da. En ambos casos, los gases así separados pueden
345 administrarse a un desatanizador para separar una
fracción de gas seco compuesto esencialmente de hi-
drocarburos C_2 y productos más ligeros de los hidro-
carburos normalmente gaseosos más pesados con ayuda
de un aceite absorbente, y los primeros se recuperan
mientras que el aceite absorbente enriquecido que con-
350 tiene disueltos los hidrocarburos normalmente gaseosos
pesados pueden ser suministrado a una zona de rectifi-
cación para separar virtualmente del aceite absorben-
te los hidrocarburos normalmente gaseosos pesados di-
sueltos. Estos hidrocarburos así recuperados pueden
355 luego suministrarse a una zona despropanizadora en
que la fracción propano-propeno se separa de la frac-
ción butano-buteno. La fracción de gas seco separa-
da en la zona 14 se extrae por la tubería 15 y se
recupera como producto del procedimiento, o se dispo-
360 ne de ella en cualquier forma adecuada. La gasolina
estabilizada separada en la zona 14 pueda recuperarse
por la tubería 16 y dirigirse a enfriamiento y alma-
cenaje o a ulterior tratamiento según se desea.

365 La fracción propeno-propeno separada en la
zona 14 se extrae por la tubería 17 y pueda suminis-
trarse a la zona de polimerización del propeno 18 para
polimerizar el propeno en polímeros normalmente li-



370 quidos. La polimerización en la zona 18 puede reali-
zarse en presencia de un catalizador que contenga áci-
do fosfórico, como el que se describe después con
mas detalles en relación con el tratamiento de poli-
merización selectivo. La polimerización en presen-
cia del catalizador que contiene ácido fosfórico pue-
de ordinariamente realizarse a una temperatura com-
375 prendida, por ejemplo, entre 177 y 288° C, y a una
presión superatmosférica de 7 a 135 atmósferas o mas.
Los productos resultantes del tratamiento de polime-
rización en la zona 18 se conducen por la tubería 19
a la zona de separación 20 donde se separan sustan-
380 cialmente en una fracción de propano y una fracción
de gasolina polímera. La fracción de propano se
aparta de la zona de separación 20 por la tubería
21 y se recupera como producto del procedimiento o
se somete a cualquier otro tratamiento posterior de-
385 seado. La fracción de gasolina polímera separada en
la zona 20 se extrae de ella por la tubería 22 y pue-
de enfriarse y recuperarse como producto del procedi-
miento o dirigirse a tratamiento ulterior.

390 La fracción de butano separada en la zona
2y que contiene iso-butanos y butanos normales se ex-
trae por la tubería 23 y puede recuperarse en parte
para usarla con objeto de comunicar la presión de
vapor deseada a los productos de gasolina finales
del procedimiento. La porción restante de la frac-
395 ción butano se dirige a la tubería 24 y se mezcla en



ella con una fracción butano residual separada como se dirá después, y la mezcla se somete a tratamiento de deshidrogenación en la zona 25 para convertir una parte importante de la misma en las correspondientes olefinas. El tratamiento de deshidrogenación en la zona 25 puede realizarse en presencia de una masa catalítica compuesta en general por pilólas o gránulos de alúmina u otro material refractario combinado con compuestos de los elementos seleccionados del grupo que comprende los elementos de las columnas izquierdas de los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica. Aunque los catalizadores antes mencionados son los preferidos, no deben considerarse como un detalle limitativo, ya que dentro del invento pueden emplearse otros varios, capaces de efectuar la reacción deseada, y conocidos por los versados en el arte. Las temperaturas de deshidrogenación, en general, pueden ser de 482 a 650° C., empleándose una presión comprendida, por ejemplo, entre virtualmente la atmosférica a 7 atmósferas o mas superatmosféricas.

Los productos de conversión de la zona deshidrogenante 25, compuestos esencialmente de hidrógeno, butanos y butenos, son dirigidos por la tubería 26 a la zona de separación 27, donde el hidrógeno se separa sustancialmente de los butanos y butenos. El hidrógeno separado en la zona 27 se extrae de ella por la tubería 28 para usarlo como después se describe.

20 JU



Los productos deshidrogenados separados en
425 la zona 27, en el caso aquí representado, se dirigen
por la tubería 31 y se mezclan con la fracción buta-
no-100 separada de la zona de separación 14 por
la tubería 30, y la mezcla se somete al trata-
miento de polimerización selectiva en la zona 32,
430 para convertir virtualmente todo el iso-buteno y una
porción de los butenos normales en iso-octenos, pue-
de emplearse en la zona de polimerización selectiva
32 un catalizador que contenga ácido sulfúrico o áci-
do fosfórico. Pero, como el ácido sulfúrico es mas
435 selectivo para la polimerización de iso-buteno, y co-
mo las temperaturas y presiones pueden regularse cuan-
do se usa el catalizador con ácido fosfórico, de ma-
nera que porciones virtualmente equimolculares de
los butenos normales e iso-butenos se polimerizan
440 en iso-octenos, el catalizador preferido es el que
contiene ácido fosfórico. Las temperaturas que pue-
den emplearse cuando se usa ácido sulfúrico como agen-
te polimerizador están comprendidas en la escala apro-
ximada de 27 a 93° C, empleándose con preferencia pre-
445 siones superatmosféricas suficientes para mantener un
paso constante por el sistema de la mezcla de ácido e
hidrocarburo.

El catalizador con ácido fosfórico consiste
por lo general en una mezcla de un soporte relativa-
450 mente inerte como el kieselguhr impregnado con el ca-
talizador de ácido orto o pirofosfórico, y con prefe-



rencia se calcina antes de usarla. Cuando se use el catalizador con ácido fosfórico para el tratamiento de polimerización selectiva, las temperaturas pueden ser de 66 a 232° C aproximadamente, empleándose una presión superatmosférica de 34 a 100 atmósferas o mas.

Los productos del tratamiento de polimerización en la zona 32 se dirigen por la tubería 33 a la zona de separación 34 donde se separan virtualmente en una fracción butano-buteno residual, una fracción iso-octeno y una fracción polímera pesada. Esta separación puede realizarse desbutanizando los productos líquidos de la zona 32 y fraccionando los mismos para separar una fracción iso-octeno de la fracción polímera pesada. Esta fracción, en el caso aquí representado, se extrae de la zona de separación 34 por la tubería 35 y se recupera como producto del procedimiento. Sin embargo, si se desea, esta fracción puede suministrarse al tratamiento de reforma y cracking térmicos en la zona 7 por medios bien conocidos no representados.

La fracción butano-buteno residual separada en la zona 34 y compuesta esencialmente de iso-butanos y butanos anormales y butenos normales se dirige por la tubería 42 al tratamiento de polimerización de buteno normal, o no selectivo, en la zona 43, donde virtualmente todos los butenos se convierten en polímeros normalmente líquidos.



480

Puede emplearse un catalizador con ácido
sulfúrico en el tratamiento de polimerización reali-
zado en la zona 43 y puede prepararse en la misma for-
ma descrita en relación con la polimerización en la
zona 32. Es preferible regular la temperatura y pres-
ión en la zona 43 de manera que pueda realizarse una
polimerización virtualmente completa de los butenos
que existen predominantemente como butenos normales.
Pueden emplearse temperaturas de 153 a 220° aproxi-
madamente, y presiones superatmosféricas del orden
de 34 a 54 atmósferas o mas.

485

490

Los productos de polimerización de la zona
43, junto con los hidrocarburos normalmente gaseosos
no convertidos, que se componen esencialmente de bu-
tanos normales e iso-butanos, se dirigen por la tube-
ría 44 a la zona de separación 45, donde los hidro-
carburos normalmente gaseosos se separan de los poli-
meros líquidos y estos últimos se separan en fraccio-
nes de polímeros pesados y ligeros. Dicha separa-
ción puede hacerse desbutanizando los productos nor-
malmente líquidos y fraccionándolos para separar una
fracción de polímeros ligeros compuesta principalmen-
te de dímeros de los butenos, de la fracción de poli-
meros pesados. La fracción de polímeros pesados, en
el caso aquí descrito, puede separarse de la zona 45
por la tubería 46 y recuperarse como un producto del
procedimiento, o bien, si se desea, puede suministrar-
se al tratamiento de reforma y cracking térmicos por
medios bien conocidos no representados. La fracción

495

500

505



510 butano residual separada en la zona 45 se extrae por la tubería 47, por la cual puede introducirse en la tubería 24 donde se mezcla con la fracción butano normal suministrada a la misma como antes se ha dicho.

515 La fracción de polímeros ligeros separada en la zona 45 se extrae de ella por la tubería 48 y puede dirigirse a la zona 49, donde es hidrogenada para producir un polímero virtualmente saturado.

El hidrógeno para hidrogenar los polímeros líquidos en la zona 49 puede suministrarse por la tubería 28, habiendo sido separado y extraído de la zona de separación 27 como antes se describe.

520 La hidrogenación en la zona 49 puede realizarse en presencia de un catalizador, que en la realización preferida del invento, se compone de níquel sobre partículas relativamente porosas de un soporte relativamente inerte y silíceo, como el kieselsguhr. El catalizador puede producirse precipitando carbonato de níquel sobre kieselsguhr, comprimiéndolo en píldoras, secándolo y reduciéndolo directamente con hidrógeno a unos 400° C de temperatura. Sin embargo pueden emplearse otros catalizadores hidrogenantes bien conocidos en el arte, por ejemplo, los óxidos de cromo, molibdeno y tungsteno, si se desea. Cuando se usa el catalizador de níquel, en el tratamiento de hidrogenación en la zona 49 pueden emplearse 530 temperaturas que oscilen, por ejemplo, entre 120 y 232° C, y presiones superatmosféricas en la escala 535



aproximada de 10 a 17 atmósferas o mas. Los productos
hidrogenados, junto con el hidrógeno excesivo no usado
en la zona 49, se dirigen por la tubería 50 a la zona
540 de separación 51, donde dicho hidrógeno residual en
exceso se separa virtualmente de los polímeros hidro-
genados, y se recupera como un producto, por la tube-
ría 53 o se vuelve al uso en el procedimiento por
medios bien conocidos no representados. Los políme-
545 ros hidrogenados de la zona 51 pueden recuperarse co-
mo productos del procedimiento por la tubería 52.

La fracción iso-octeno separada en la zona
34 se dirige por la tubería 36 al tratamiento de des-
hidrogenación en la zona 37 en presencia de un catali-
560 zador es lo esencial de igual composición que los des-
critos con referencia al tratamiento de hidrogenación
en la zona 43 y virtualmente en las mismas condiciones
de temperatura y presión, al paso que se introduce hi-
drógeno por las tuberías 28 y 29.

Los productos hidrogenados de la zona 37, jun-
555 to con el hidrógeno en exceso no usado se dirigen por
la tubería 38 a la zona de separación 39 de donde dicho
hidrógeno es sustancialmente separado de los iso-oc-
tanos. El hidrógeno separado de la zona 39 puede ex-
560 traerse por la tubería 40 y recuperarse, o bien, si
se desea, puede volverse a la zona de hidrogenación
37 por medios bien conocidos no representados. Los
iso-octanos se separan de la zona 39 por la tubería
41 y se recuperan como un producto del procedimiento.



565

Si se desea, la fracción de gasolina ligera de la zona 2 y los polímeros hidrogenados de las zonas 39 y 51 pueden mezclarse para formar un excelente combustible de aviación, y la gasolina reformada y sometida a cracking de la zona 14 y los polímeros de propeno de la zona 20 pueden recuperarse como excelente combustible de motor.

570

Un ejemplo de una operación específica del procedimiento que puede realizarse usando las condiciones preferidas es el siguiente:

575

El material de carga, que comprende un petróleo bruto del Este de Texas, de 0,8324 de peso específico, y que contenga aproximadamente 3,3 % de peso de butano añadido, se somete a destilación fraccional para separar una fracción de gasolina ligera que contiene hidrocarburos normalmente gaseosos y con un punto de ebullición final de unos 93° C, una fracción de gasolina pesada de punto de ebullición final de unos 204° C y una fracción de residuo de primera destilación que se compone esencialmente de todos los hidrocarburos que hierven por encima de dicha fracción de gasolina pesada. La fracción de gasolina ligera se trata de un despropanizador para separar propano e hidrocarburos normalmente gaseosos mas ligeros. La fracción de propano, que corresponde a 0,6 % de peso aproximadamente de la carga, se recupera como un producto del procedimiento. La fracción de gasolina ligera se somete despues a desbutanización

580

585

590



595 y se separa de ella butano correspondiendo a 4,6 %
de peso de la carga y con un índice de octano de
71 (método de motor).

600 La fracción de gasolina pesada se somete
a tratamiento de reforma térmico a 538° C de tem-
peratura y a presión superatmosférica de 51 atmós-
feras. Simultáneamente la fracción de residuo de pri-
mera destilación se somete a tratamiento de cracking
605 térmico a temperatura de cracking de 500° C y a pre-
sión superatmosférica de 18,7 atmósferas. Los produ-
tos de conversión de los tratamientos de reforma y de
cracking térmico se someten a vaporización y separa-
610 ción en un vaporizador y separador mantenido a la pre-
sión superatmosférica de 5,1 atmósferas para separar
un residuo no vaporoso de los productos de conversión
vaporosos, correspondiendo el primero a 23,1 % de pe-
so del material de carga y siendo recuperado como un
615 producto del procedimiento. Los productos de conver-
sión vaporosos, se fraccionan en un fraccionador que
funciona a una presión superatmosférica de 5 atmós-
feras, para separar vapores fraccionados del punto
de ebullición final deseado de los hidrocarburos mas
620 pesados, condensándose estos últimos como condensados
de reflujo ligero y pesado en la zona de fracciona-
miento. El condensado de reflujo ligero se vuelve
al tratamiento reformador térmico, y el pesado se
vuelve al tratamiento de cracking térmico. Los va-
pores fraccionados se introducan en una zona de dese-



tanización, donde una fracción de gas seco, compuesto esencialmente de metano, etileno y gases más ligeros, se separa como un producto del procedimiento. Los fondos del desetanizador se introducen en una zona despropanizadora, donde se separa una fracción compuesta esencialmente de propano y propileno. Los fondos del despropanizador se introducen en una zona desbutanizadora donde una fracción butano-buteno se separa de la gasolina sometida a cracking y reformada. Esta última fracción, que corresponde a 47,3 % de peso aproximadamente de la carga y tiene un índice de octano de 70 (método de motor) se recupera como un producto del procedimiento.

La fracción propano-propeno separada como antes se describe, se somete a tratamiento de polimerización en presencia de un catalizador con ácido fosfórico a la temperatura de 246° C y a presión superatmosférica de 41 atmósferas. La fracción propano-propeno residual se separa de los polímeros del propeno y los últimos, correspondiendo a 2,1 % de peso aproximadamente de la carga y con un índice de octano de 81 (método de motor) se recuperan como productos del procedimiento.

La fracción butano separada como antes se describe, junto con el butano producido como después se dirá, se somete a tratamiento de dehidrogenación en presencia de un catalizador de alúmina y óxido de cromo, a temperatura de 536° C y a presión superatmos-



650 férica de 2,7 atmósferas. Los productos deshidroge-
nados, después de la separación del hidrógeno, se mez-
clan con la fracción butano-buteno producida como an-
tes se describe, y la mezcla se somete a tratamiento
de polimerización selectiva en presencia de un cata-
lizador con ácido fosfórico, a 107° C de temperatura
655 y a presión superatmosférica de 51 atmósferas. Los
productos de conversión del tratamiento de polimeri-
zación selectiva, consistentes esencialmente en iso-
octano, polímeros pesados y la fracción butano-buteno
residual, se recoge y separan en sus respectivas frac-
660 ciones por medio de fraccionamiento. La fracción
de iso-octano se somete a deshidrogenación en presen-
cia de un catalizador de níquel a unos 149° C y a pre-
sión superatmosférica de 17 atmósferas, con los cual
los iso-octenos se convierten en iso-tanos. La
665 fracción de iso-octanos, que corresponde aproximada-
mente al 3,9 % de peso de la carga y que tiene un
índice de octano de 95 (método de motor) se recu-
pera como un producto del procedimiento.

670 La fracción butano-buteno residual del tra-
tamiento de polimerización selectiva se somete a tra-
tamiento de polimerización no selectiva en presencia
de un catalizador que contenga ácido fosfórico, a la
temperatura de 204° C y a presión superatmosférica de
34 atmósferas, para convertir virtualmente todo el bu-
675 tano en polímeros normalmente líquidos. Los produc-
tos de conversión del tratamiento de polimerización no

20



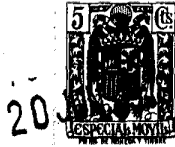
680 selectiva se someten a fraccionamiento para separar polímeros pesados compuestos esencialmente de trimeros de buteno y butano más pesado y residual de los dímeros de buteno. La fracción butano residual se vuelve al tratamiento de deshidrogenación para tratamiento como antes se describe. Los dímeros de buteno se someten a tratamiento de hidrogenación en presencia de un catalizador de níquel a temperatura de 177° C y a presión superatmosférica de 17 atmósferas para producir polímeros hidrogenados. Los polímeros de buteno hidrogenados, correspondientes a 1,7 % de peso aproximadamente de la carga y con un índice de octano de 85 (método de motor), se recuperan como producto del procedimiento.

685

690

Los rendimientos arriba citados corresponden a una recuperación de peso líquido de 87 % aproximadamente, atribuyéndose el resto a gas y pérdidas.

695 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 23 de junio de 1939, bajo el número 280.691, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



700

-o- N O T A -o-

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

705

1º - Un procedimiento para producir gasolina, tanto de motor como de aviación, que comprende: separar sustancialmente una carga de aceite hidrocarburado en una gasolina ligera que contiene los hidrocarburos normalmente gaseosos presentes en dicha carga,

710

una gasolina pesada y un residuo de destilación; someter a cracking térmicamente dicho residuo de destilación; reformar térmicamente al propio tiempo dicha gasolina pesada; separar sustancialmente los productos de conversión de dicho cracking y reformar en

715

gasolina no estabilizada, productos intermedios de conversión y residuo líquido; recuperar este residuo; volver por lo menos una parte importante de los productos intermedios de conversión al cracking térmico; recuperar la gasolina ligera y separadamente producir

720

de dicha gasolina estabilizada separando productos normalmente gaseosos de dicha gasolina no estabilizada; separar sustancialmente los productos normalmente gaseos formados en el cracking y reformas térmicos y separados de la gasolina no estabilizada, en una fracción

725

butano-buteno, una fracción propano-propeno y



730

productos normalmente pesados mas ligeros; recuperar separadamente estos últimos y la gasolina estabilizada y someter la fracción butano-butano y la fracción propeno-propeno a ulterior tratamiento de conversión separado para producir hidrocarburos de gasolina de alto valor antidetonante.

735

28 - Un procedimiento según se reivindica en el punto 14., que comprende además; someter la fracción propeno-propeno a un tratamiento de polimerización de propeno en el cual una parte sustancial de las olefinas de dicha fracción propeno-propeno se convierten en polímeros normalmente líquidos, y separar los productos de polimerización resultantes en una fracción propeno-propeno residual y gasolina volátil que se recuperan por separado.

740

745

29 - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 12 o 24., en el cual se recupera una fracción de butano como un producto intermedio del procedimiento y se somete a tratamiento de deshidrogenación; por lo menos una parte de los productos hidrocarburoados de este tratamiento de deshidrogenación se someten a un tratamiento de polimerización de butano no selectiva y en él se polimeriza una parte sustancial de los butenos normales, los productos de dicho tratamiento de polimerización de butano no selectiva se separan sustancialmente en una fracción de butano residual y polímeros ligeros y pesados, los cuales se recuperan, y por lo menos una parte de la fracción

750



755 butano residual se vuelve al tratamiento de deshidro-
genación.

760 48 - Un procedimiento según se reivindica
en el punto 38., en el cual los polímeros ligeros
del tratamiento de polimerización de butano no se-
lectiva se someten a hidrogenación y de este último
tratamiento se recuperan polímeros virtualmente satu-
rados.

765 50 - Un procedimiento según se reivindica
en cualquiera de los puntos 18 a 48., que comprende:
aislar una fracción de butano de los hidrocarburos
normalmente gaseosos separados de la carga de aceite
hidrocarbonado, y someter dicha fracción de butano a
tratamiento de deshidrogenación, separar virtualmente
hidrógeno de los productos deshidrogenados y recu-
770 perarlo; mezclar dichos productos deshidrogenados
con la fracción butano-buteno formada en los trata-
mientos de cracking y reforma térmica y separada
de la gasolina no estabilizada; someter la mezcla
butano-buteno resultante a tratamiento de polimeri-
775 zación selectiva y convertir en él una parte impor-
tante de las olefinas de iso-octenos; separar sus-
tancialmente los productos del tratamiento de polí-
merización selectiva en una fracción butano-buteno
residual, una fracción iso-octano, y polímeros pesa-
dos; recuperar estos polímeros pesados; mezclar por
780 lo menos una parte del hidrógeno formado en el tra-
tamiento de deshidrogenación con la fracción iso-



octeno y someter la mezcla a un tratamiento de hidrogenación, en el que se forman iso-octanos, y recuperar estos iso-octanos.

735

68 - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 3º y 5º., en el cual la fracción de butano-buteno residual del tratamiento de polimerización selectiva se somete al tratamiento de polimerización de buteno no selectiva y en él virtualmente todos los butenos restantes se polimerizan en polímeros normalmente líquidos, y por lo menos una parte del butano residual recuperado de los productos de dicho tratamiento de polimerización de buteno normal se somete como producto intermedio del procedimiento a tratamiento de deshidrogenación, juntamente

790

con una parte o la totalidad de la fracción butano separada de la carga de aceite hidrocarburado.

795

76 - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 5º o 6º., en el cual una porción del hidrógeno formado en el tratamiento de deshidrogenación se mezcla con los polímeros ligeros del tratamiento de polimerización de buteno no selectiva y la mezcla resultante se somete a tratamiento de hidrogenación, separado del tratamiento de hidrogenación de los iso-octenos producidos en el tratamiento de polimerización selectiva.

800

805

82 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 7º., que comprende: someter la carga de aceite hidrocarburado a destila-



810 ción fraccional para separar una fracción de propano y gas mas ligero, una fracción de butano, una fracción de gasolina ligera, una fracción de gasolina pesada y un residuo de destilación; recuperar la fracción de propano y gas mas ligero y la fracción

815 de gasolina ligera; someter el residuo de destilación y la fracción de gasolina pesada, en zonas de conversión separadas, concurrentemente a tratamiento térmico de cracking y de reforma respectivamente; mezclar los productos de conversión de los dos tratamientos térmicos y someterlos a vaporización y separación para separar productos de conversión vaporosos del residuo liquido no vaporoso; recuperar este último; fraccionar los productos de conversión vaporosos en una fracción vaporosa compuesta predominantemente de gasolina e hidrocarburos normalmente gaseosos y en fracciones que han de volver al ciclo; volver por lo menos una parte importante de estas últimas al tratamiento de cracking térmico; introducir la fracción vaporosa en una zona separadora en la

825 cual la gasolina y los hidrocarburos normalmente gaseosos se separan en una fracción de gas seco, una fracción propano-propeno, una fracción butano-buteno y una gasolina estabilizada sometida a cracking y reformada; recuperar dicha fracción de gas seco y dicha gasolina estabilizada; someter la fracción propano-propeno a tratamiento de polimerización y convertir en él una parte sustancial del contenido de propeno

830

835



840 en polímeros de propeno; recuperar separadamente de los productos de polimerización de propeno resultantes una fracción de propeno residual y una gasolina polímera; someter la fracción de butano de la destilación fraccional a tratamiento de deshidrogenación, y convertir en él una parte sustancial de los butanos en butanos; mezclar los productos deshidrogenados des-

845 pués de la separación de hidrógeno con la fracción butano-butano recuperada de los productos del tratamiento térmico de cracking y reformo y convertir virtualmente todo el iso-butano y una parte de los butanos normales contenidos en dicha mezcla butano-butano

850 en iso-octano por tratamiento de polimerización selectiva; separar los productos de este último tratamiento en una fracción de polímeros pesados, una fracción de iso-octano y una fracción butano-butano residual; recuperar la fracción de polímeros pesados; so-

855 meter la fracción iso-octano a tratamiento de hidrogenación usando hidrógeno producido en el tratamiento de deshidrogenación, y recuperar de él polímeros hidrogenados compuestos principalmente de iso-octanos; someter la fracción butano-butano residual a trata-

860 miento de polimerización no selectiva para convertir virtualmente todos los butanos restantes en polímeros esencialmente iguales; separar los productos del tratamiento de polimerización no selectiva en una fracción de polímeros pesados, una fracción ligera de butanos y una fracción de butano residual; recuperar la

865



370 fracción de polímeros pesados; volver por lo menos una parte de la fracción de butano residual al tratamiento de deshidrogenación; someter la fracción dimerica de buteno a tratamiento de hidrogenación usando hidrógeno producido en el tratamiento de deshidrogenación, y recuperar del mismo polímeros hidrogenados compuestos esencialmente de dímeros hidrogenados de los butenos.

375 9º - Un procedimiento para la producción de gasolinas para motor y para aviación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

880 Esta Memoria consta de trece y tres hojas escritas por una sola cara.

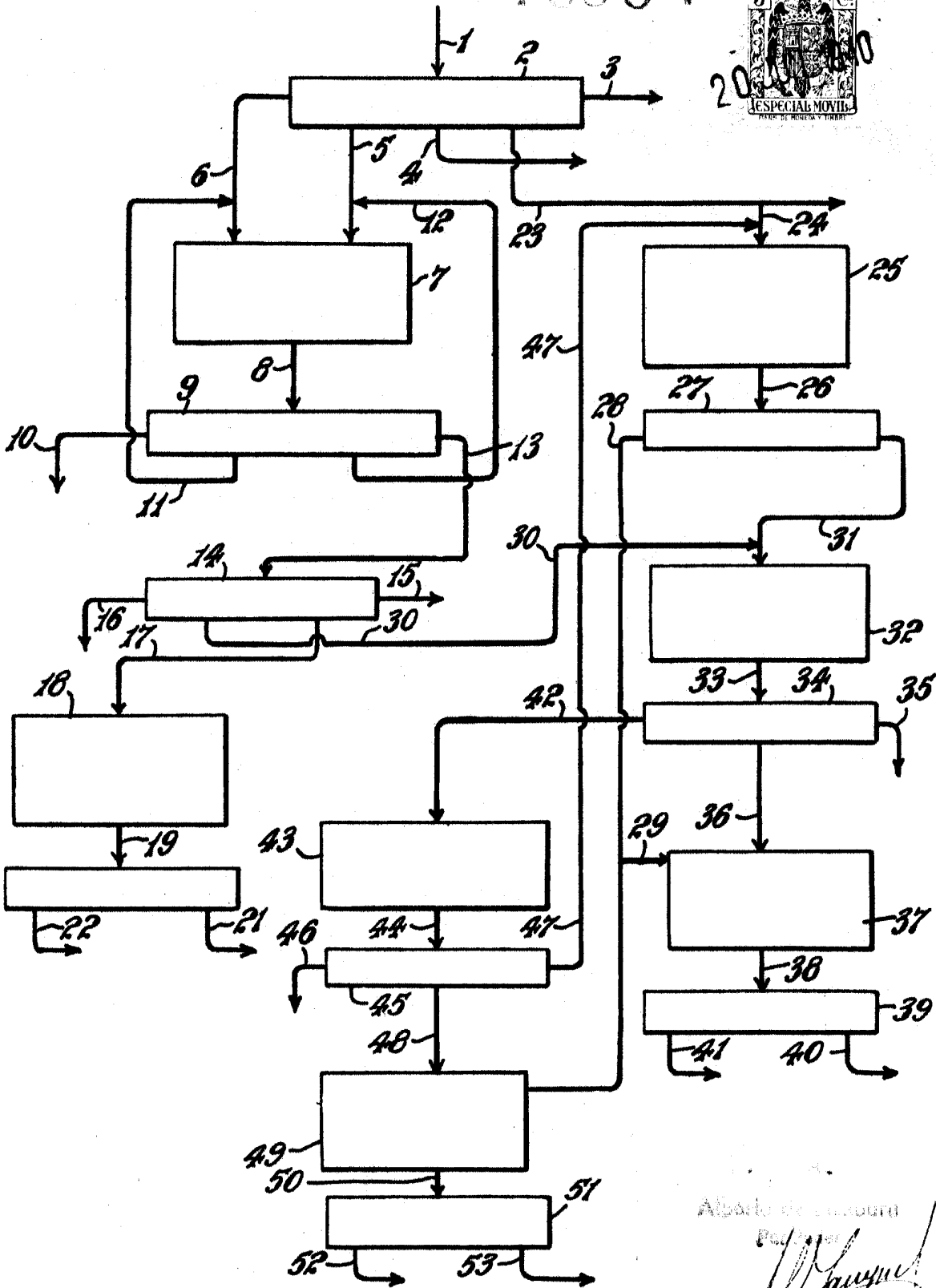
20 JUN. 1940

Madrid,

Alberto de Iñaburu

Por el autor

149351



Alfredo de ...
...
[Handwritten Signature]