

P. 510. :

Case 571 - B.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

14 95 25

149525



8 AGO. 1940

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 13 de mayo de 1940, con el N° 149.525

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de la UNIVERSAL OIL PRODUCTOS COMPANY,
entidad norteamericana, establecida en 310 South
Michigan Avenue, Chicago, Illinois, ESTADOS UNIDOS
DE AMERICA, por

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION

"DE ACEITES HIDROCARBURADOS"

=====;

Este invento se refiere a un procedimien-
to que implica una serie de operaciones concomitan-
tes en las cuales aceites hidrocarburos se con-



14 8523

5 vierten en rendimientos importantes de gasolina de alto número de octano con un contenido de olefinas relativamente bajo, y propiedades mejoradas con respecto a la susceptibilidad a los agentes antidetonantes y, además, mejor estabilidad de almacenaje y bajo contenido de azufre.

10 Las gasolinas sometidas a cracking producidas por procedimientos estrictamente térmicos o térmicos-catalíticos, contienen porcentajes variables de hidrocarburos olefínicos, que dependen del tipo de material sometido a cracking y de la rigurosidad de las condiciones de cracking empleadas, ya
15 que las temperaturas altas y las presiones bajas tienen tendencia a producir porcentajes de olefinas relativamente mas altos. Mientras estas gasolinas de cracking y similares con olefinas, particularmente cuando se estabilizan contra el deterioro por el uso de inhibidores, son muy adecuadas para los motores de automóvil ordinarios, los requisitos de los combustibles para los motores de aeroplanos de alta compresión son mucho mas rígidos, ya
20 que debe ser eliminada aun una leve tendencia a la formación de goma o al atasco de los tubos de alimentación, y al propio tiempo tiene que ser alto el valor antidetonante para asegurar el máximo rendimiento de fuerza de los motores. Virtualmente
25 estos rígidos requisitos solo son satisfechos por los hidrocarburos iso-parafínicos y algunos hidro-

30



14 95 95

35 carburos aromáticos y nafténicos depuntos de fusión
bastante bajos, solos o en mezcla con otros hidro-
carburos para impedir la congelación a las bajas
temperaturas que se encuentran en las grandes alti-
tudes. Un objeto particular del presente invento es
ofrecer un procedimiento de producir combustibles de
motor virtualmente saturados y de alto valor anti-
detonante, adecuados para el uso en motores de aereo-
40 planos.

En general el presente invento comprende
la conversión de hidrocarburos en importantes ren-
dimientos de gasolina de alto valor antidetonante
y de bajo contenido de olefinas, en una serie de
operaciones concomitantes que comprenden someter
45 aceite hidrocarburado, en un primer periodo de con-
versión, a tratamiento a temperaturas lo bastan-
te elevadas para convertir una porción importante de
dicho aceite en hidrocarburos de gasolina de conte-
nido de olefina relativamente alto, y poner los
50 hidrocarburos de gasolina resultantes, mezclados con
un aceite hidrocarburado relativamente saturado, en
una segunda conversión separada, en contacto con un
catalizador de cracking activo, en condiciones de
temperatura, presión y tiempo adecuadas para efec-
55 tuar una reducción importante del contenido de ole-
finas de los hidrocarburos de gasolina sometidos a
tratamiento.

En una realización, el presente invento



14 95 25

60 comprende el cracking catalítico a elevada temperatura de un aceite hidrocarburado en el primer período de conversión, la separación de los productos de conversión resultantes en una fracción del campo de ebullición de la gasolina y aceite de reciclado, la vuelta por lo menos de una parte de este
65 aceite de reciclado al tratamiento de cracking a elevada temperatura en el primer período de conversión, el cracking catalítico a baja temperatura de una mezcla de los hidrocarburos del campo de ebullición de la gasolina procedentes del tratamiento de
70 cracking a elevada temperatura y un aceite saturado, introducido de origen exterior en el segundo período de conversión, el fraccionamiento de los productos resultantes de la conversión a baja temperatura para separar los hidrocarburos del campo de ebullición de la gasolina de los de ebullición
75 mas alta, la recuperación de los primeros y la vuelta de la totalidad o por lo menos de una parte de los últimos al tratamiento de cracking a elevada temperatura en el primer período de conversión.
80

En otra realización, el presente invento comprende el cracking catalítico a elevada temperatura de un aceite hidrocarburado en el primer período de conversión, el cracking catalítico a temperatura baja de los productos de conversión de la
85 zona de cracking a temperatura alta en presencia de un aceite hidrocarburado saturado añadido en el se-



14 95 25

90 gundo periodo de conversión, la separación de los
productos de conversión a baja temperatura para se-
parar los hidrocarburos que hierven en el campo de
ebullición de la gasolina de los de ebullición mas
alta, la recuperación de los primeros y la vuelta
por lo menos de una parte de los últimos a la zona
de cracking de temperatura elevada del primer pe-
95 riodo de conversión.

Además la gasolina con olefinas puede for-
marse reformando térmicamente gasolinas o fraccio-
nes de las mismas de valor antidetonante relativa-
mente bajo, o sometiendo a cracking térmico aceites
de ebullición mas alta, o combinando estos dos tra-
100 tamientos térmicos en el primer periodo de conver-
sión. En una forma de utilizar estos tratamientos
térmicos, el presente invento puede incluir la des-
tilación fraccionada de aceite hidrocarburado bru-
to de amplio campo de ebullición en una fracción
105 de gasolina de obtención directa, una fracción de
gas-oil y una fracción bruta reducida, el crack-
ing térmico de la fracción bruta reducida y la re-
forma térmica de la fracción de gasolina de obten-
ción directa en el primer periodo de conversión,
110 el tratamiento de cracking catalítico a baja tem-
peratura de la gasolina reformada y sometida a crack-
ing en mezcla con la fracción de gas-oil de obten-
ción directa en el segundo periodo de conversión,
el fraccionamiento de los productos de conversión



14 95 25

115 del cracking catalítico a baja temperatura para se-
parar los hidrocarburos del campo de ebullición
de la gasolina de los de ebullición mas alta, la
recuperación de los primeros y la vuelta de la to-
talidad o por lo menos de una parte de los últimos
120 al tratamiento de conversión térmico en el primer
periodo de conversión.

En una realización típica que utiliza el
cracking térmico para la producción de gasolina ole-
fínica en el primer periodo de conversión, el pre-
125 sente invento implica el tratamiento de cracking
térmico de un material combinado formado en la zo-
na de fraccionamiento del primer periodo de con-
versión, el tratamiento de cracking catalítico a
baja temperatura de la gasolina sometida a cracking
130 térmico, y/o una ligera fracción de reciclado recu-
perada como corriente lateral de dicha zona de frac-
cionamiento, juntamente con un aceite hidrocarbura-
do saturado en el segundo periodo de conversión,
formándose la mezcla del aceite hidrocarburado so-
135 metido a cracking y saturado en dicha zona de frac-
cionamiento del primer periodo de conversión, el
fraccionamiento de los productos de conversión
del tratamiento de cracking catalítico a baja tem-
peratura fuera de la zona de fraccionamiento men-
140 cionada en primer lugar para separar los hidrocar-
buros del campo de ebullición de la gasolina de los
de ebullición mas alta, recuperar los primeros y



14 95 25

145 volver por lo menos una parte de los últimos al tratamiento de cracking térmico en el primer periodo de conversión.

150 El término "tratamiento de cracking catalítico a elevada temperatura" se usa en esta Memoria y en las reivindicaciones para designar el tratamiento de un aceite hidrocarburado de ebullición superior a la de la gasolina en presencia de un catalizador de cracking, a temperatura comprendida entre 427 y 650° C. y a una presión, por ejemplo, desde virtualmente la atmosférica a 14 atmósferas o mas, para efectuar así una importante conversión

155 en hidrocarburos del campo de ebullición de la gasolina, y/o el tratamiento catalítico de estos últimos hidrocarburos, para mejorar las propiedades de los mismos cambiando la estructura de las moléculas sin alterar apreciablemente su campo de ebullición; al paso que el término "tratamiento de

160 cracking catalítico a baja temperatura" se refiere al tratamiento de una mezola de aceite hidrocarburado que contiene gasolina procedente del tratamiento de cracking a alta temperatura o del tratamiento de cracking térmico o de reforma térmica

165 y un aceite hidrocarburado añadido, con preferencia aceite saturado, por ejemplo aceites de obtención directa que contengan parafinas o naftenos, en presencia de un catalizador de cracking, a temperatura superior a 260° C e inferior a 482° C, y en ge-

170



14 95 25

175 neral comprendida entre 315 y 427° C., con preferen-
cia de 371 a 427° C, y a una presión que oscila,
por ejemplo, entre virtualmente la atmosférica y
14 atmósferas o mas, para aumentar con ello el gra-
do de saturación de los hidrocarburos olefinicos so-
metidos a tratamiento, y realizar al mismo tiempo
cierto cracking de los hidrocarburos mas pesados de
la mezola de aceites.

180 El término "cracking térmico" empleado en
esta memoria y en las reivindicaciones, se refiere
al tratamiento de un aceite hidrocarburado que hier-
ve por encima del campo de la gasolina a temperatu-
ras y presiones elevadas en ausencia de catalizado-
res, para efectuar así una importante conversión en
185 hidrocarburos del campo de ebullición de la gasoli-
na; y el término "reforma térmica" se refiere al tra-
tamiento de dichos hidrocarburos a temperaturas y
presiones elevadas en ausencia de catalizadores pa-
ra convertir los hidrocarburos parafínicos en olefi-
nicos sin alterar apreciablemente el campo de ebulli-
ción.

190 En un proceso de cracking catalítico or-
dinario, que emplea temperaturas relativamente altas
y tiempo de contacto relativamente corto, y también
195 en los procedimientos de cracking y reforma térmi-
cos, se produce gasolina que contiene porcentajes
altos de hidrocarburos olefinicos que, aunque aumen-
tando el número de octano de los mismos, son res-



14 95 25

ratura aquí descrito.

230 Se cree que en el cracking catalítico de
baja temperatura que se describe arriba, una parte
del hidrógeno de los hidrocarburos saturados y par-
ticularmente de los nafténicos se transfiere a los
olefínicos formados en el cracking catalítico a ele-
vada temperatura o en el tratamiento térmico de crack-
ing o reforma, con lo cual los hidrocarburos ole-
235 fínicos se saturan para formar parafínicos y los
nafténicos se convierten en aromáticos. También
pueden tener lugar otras varias reacciones, por
ejemplo de hidrogenación y ciclización de un hidro-
carburo alifático para formar un hidrocarburo aro-
240 mático con formación de dos o tres moléculas de
hidrógeno que se adhieren a los hidrocarburos ole-
fínicos no reaccionados. No es necesaria ulterior
exposición de lo que puede acaso tener lugar, ya
que el invento no se relaciona con la química de
245 las diversas reacciones, sino principalmente con el
procedimiento del invento, y por tanto basta decir
que el efecto general universalmente observado en
el presente procedimiento es que el producto de ga-
solina final del mismo consta predominantemente
250 de hidrocarburos parafínicos y aromáticos con un
contenido de olefinas mas bien bajo como lo indi-
can los números de bromo relativamente bajos, y
tiene un alto valor antidetonante al propio tiempo
que una considerable susceptibilidad al ulterior



14 95 25

200 pensables de la menor susceptibilidad de la gasolina a los agentes antidetonantes añadidos, como el plomo tetraetilo, y además, son, por lo menos en parte, responsables de la menor estabilidad al almacenaje por causa de la formación de goma. Se ha

205 descubierto que si la gasolina producida en un tratamiento de cracking catalítico a elevada temperatura, o en un tratamiento de cracking térmico, y/o de reforma se mezcla con aceite hidrocarburado de obtención directa saturado u otro aceite hidrocarburado relativamente saturado o nafténico, y la mezcla

210 se pone en contacto con un catalizador de cracking activo a temperatura inferior a 482° C, y en general comprendida entre 260 y 427° C durante un periodo de tiempo suficientemente prolongado, se obtiene un producto de gasolina compuesto primeramente

215 de hidrocarburos parafínicos y aromáticos y de número de octano relativamente alto, de bajo contenido potencial de goma y de buena susceptibilidad a los agentes antidetonantes, con lo cual es posible, añadiendo cantidades relativamente pequeñas de plomo tetraetilo, obtener una gasolina adecuada para la aviación. El periodo de tiempo requerido para obtener el resultado deseado en el tratamiento de conversión catalítica del segundo periodo de conversión, se ha comprobado que es mas

220 largo que el empleado en los tratamientos de cracking catalítico ordinarios y en el de elevada tempe-

225



14 9525

255

aumento del número de octano por adición del plomo tetraetilo.

260

El procedimiento requiere un material catalítico relativamente activo para el cracking a baja temperatura en el segundo periodo de conversión, y ahora describiremos los catalizadores preferidos para su uso en este periodo y también en el tratamiento de cracking catalítico a elevada temperatura, si este último se ha empleado en el primer periodo de conversión.

265

Aunque en general pueden usarse hidrosilicatos de alúmina, como arcillas tratadas por ácido y similares, los catalizadores preferidos para el presente procedimiento son de carácter muy específico y requieren el uso de un método exacto de preparación.

270

275

Según la descripción de la preparación de los catalizadores preferidos dada mas abajo, puede cambiar o mezclarse con hidrogel de sílice un hidrogel de alúmina precipitado, o un hidrogel de circonita o ambos, lavando despues el producto mixto, secándolo, moldeandolo en partículas y calcinándolo para producir una masa catalítica. Sin embargo, los diferentes catalizadores que así pueden producirse no dan forzosamente resultados equivalentes.

280

En la descripción siguiente los términos masas de "sílice-alúmina, "sílice-circonita" y "sílice-alúmina-circonita" se usan en sentido general.



14 95 25

Como el conocimiento químico del estado sólido no se ha desarrollado perfectamente, no es posible dar la estructura de todas las sustancias sólidas. Todo lo que puede decirse en concreto con referencia a estas masas es que contiene silicio, oxígeno, y aluminio y/o circonio. Hablando en general, todos los componentes sílice, alúmina y circonia, muestran individualmente actividad catalítica mas o menos baja, pero en conjunto despliegan gran actividad. Esta actividad no es función aditiva, pues es relativamente constante para un ancho campo de proporciones de los componentes, en proporciones moleculares o fracciones de las mismas. No puede determinarse que ningún componente sea aquel con respecto al cual los restantes componentes puedan considerarse como promovedores según la terminología corriente, ni puede determinarse que unos componentes sean el soporte y los otros el catalizador propiamente dicho.

Al elaborar los catalizadores preferidos del presente procedimiento, es necesario emplear sílice preparada por precipitación de una solución como hidrogel, en la cual o sobre la cual se depositan la alúmina y/o circonia, también por precipitación como hidrogeles. El procedimiento mas conveniente y ordinario de preparar un gel de sílice satisfactorio es acidificar una solución acuosa de silicato sódico por la adición de la cantidad re-



14 95 25

querida de ácido clorhídrico. El exceso de ácido y la concentración de la solución en que la precipitación se realiza determinarán la actividad primaria eventual de la sílice y su adaptabilidad para mezclarse con los hidrogeles de alúmina, y/o de
315 circonita, para producir un catalizador de alta actividad. En general la sílice hidratada más activa se produce añadiendo solamente el ácido bastante para hacer que se forme gel en el silicato sódico,
320 pero el material formado en este punto es más bien gelatinoso y se filtra con dificultad. Además el hidrogel de sílice se coagula incompletamente en este punto. Añadiendo un exceso moderado de ácido después de formarse el hidrogel, se conservan las
325 características físicas más deseables en cuanto a la actividad catalítica, al paso que la "filtrabilidad" mejora generalmente y el hidrogel de sílice se precipita más por completo. Puede hacerse una sílice hidratada bastante buena para los fines catalíticos presentes empleando hasta un 20 % de ex-
330 ceso de ácido clorhídrico, pero más allá de este punto se pierden las propiedades más deseables. Después de precipitar el gel de sílice es preferible lavarlo hasta que esté virtualmente libre de
335 sales, usando varios reactivos alternativos que se describirán más tarde.

En un modo de preparar la forma activada, el hidrogel de sílice se puede hervir con un gel de



14 95 25

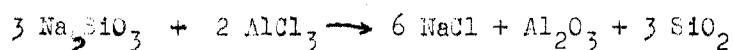
340 hidróxido aluminico y/o con un gel de hidróxido cir-
cónico separadamente precipitado, que se añaden en
estado húmedo a la suspensión de sílice; o bien el
hidrogel de sílice puede suspenderse en una solu-
ción de cloruro aluminico y hervirse en ella; o
345 el gel de sílice puede tratarse análogamente con
una solución acuosa que contenga sales de aluminio
y circonio. En cualquiera de estos casos, el pre-
cipitado final, que comprende esencialmente la síli-
ce hidratada y la alúmina, y/o circonia hidratadas,
se lava finalmente para completar virtualmente la
350 separación de materiales solubles en agua y se se-
ca a unos 150° C, para producir un material bastan-
te grumoso y granular que puede triturarse y mol-
dearse en píldoras o calibrarse para producir par-
tículas de catalizador. Como este material se cal-
355 cina a una temperatura comprendida aproximadamente
entre 540 y 820° C, y se usa a temperatura compren-
dida entre 260 y 432° C, su contenido de agua se
reduce aun mas hasta que despues de un breve perio-
do de servicio, llega al 2- 3 % de peso de las par-
360 tículas de catalizador.

En una forma de preparación, el necesario
hidrogel de alúmina o circonia o una mezcla de ellos,
se reposita con preferencia sobre gel de sílice
lavado y libre de metales alcalinos, añadiendo un
365 precipitante alcalino como el hidróxido, el carbo-
nato o el sulfuro amónicos a soluciones acuosas de



14 95 25

370 sales de aluminio y/o de circonio con el correspondiente lavado para separar impurezas. Los hidrogel de alúmina y/o circonia, pueden precipitarse de una solución, en la cual se suspende sílice hidratada previamente preparada y lavada, con subsiguiente lavado de la mezcla precipitada total. Análogamente puede suspenderse sílice hidratada purificada en una solución de un aluminato, como 375 el sódico, y alúmina precipitada por la adición de las sales de aluminio o por las cantidades requeridas de ácido, seguida de un lavado adecuado. Como ulterior método alternativo de producir los 380 catalizadores deseados, pueden añadirse sales de aluminio y/o circonio a una solución de un silicato de metal alcalino para precipitar juntamente el hidrogel de sílice con los hidrogel de alúmina, y/o circonia, y luego pueden precipitarse ulteriores cantidades de hidrogel de sílice por la adición de ácido. Se da a continuación una ecuación 385 que representa un modo de preparación de un catalizador de sílice y alúmina, aunque en ella no se tiene en cuenta el agua de hidratación.



390 Es evidente que el empleo de la reacción representada por la ecuación anterior se limitará por razón de las proporciones moleculares implicadas, de manera que este procedimiento de preparación de una mezcla puede necesitar ser completa-



14 95 25

395 do por la presencia o ulterior precipitación de sílice hidratada para obtener la proporción deseada.

Un método específico y satisfactorio de preparar un catalizador de sílice-alúmina-circona para uso de acuerdo con el presente invento es el siguiente:

400 El catalizador, preparado por el procedimiento general arriba esbozado, se componía aproximadamente de 100 proporciones moleculares de sílice, 2 de alúmina y 4 de circona. Una calidad de silicato de vidrio soluble comercial, que contenía

405 aproximadamente 23,5 % de bióxido de silicio y 9 % de peso de óxido sódico, se diluyó aproximadamente en 10 volúmenes de agua. Se añadió ácido clorhídrico gradualmente y con agitación constante de la

410 mezcla hasta que fúé apenas alcalina a la fenolftaleína, despues de formado y completamente agitado el gel de sílice, se añadió una pequeña cantidad de ácido clorhídrico para efectuar una precipitación virtualmente completa. Luego la suspensión de

415 gel de sílice se redujo practicamente a un punto neutro en la prueba con tornasol, y se cargó en un filtro. El material del filtro se lavó con solución de cloruro aluminico diluida hasta que el filtrado no dió ya la prueba del sodio usando un

420 reactivo de uranil-acetato-magnésico. La torta del filtro se separó, se desmenuzó y se mezcló con una solución de cloruro aluminico y cloruro zircono-



14 95 25

425 nílico en cantidades suficientes para rendir las
proporciones de alúmina precipitada y de circonia
precipitada arriba anotadas. Se añadió hidróxido
amónico a la papilla hasta que la mezcla fué ape-
nas ácida al tornasol. Luego el material precipi-
tado se volvió a cargar en un filtro y se lavó de
nuevo. La torta del filtro se separó y secó a unos
430 120-150° C, despues de lo cual se trituró para pa-
sar por un tamiz de unas 12 mallas por cm. Este ma-
terial se moldeó en píldoras que se calcinaron a
315° C durante una hora, para estabilizarlas con
respecto a la subsiguiente exposición a temperatu-
435 ras de dicho orden que pueden usarse en las opera-
ciones de reactivación alternada practicadas en
la conversión.

La anterior exposición específica de la pre-
paración de catalizadores es típica, pero no se da
440 con el intento de limitar indebidamente el verdade-
ro objeto del invento. Siguiendo el procedimiento
esbozado, con una elección adecuada de reactivos
de pureza comprobada, pueden producirse buenos ca-
talizadores para prácticamente todas las reaccio-
445 nes de cracking y transferencia de hidrógeno del
tipo aquí descrito.

En los catalizadores terminados, prepara-
dos como arriba se indica, la proporción de peso
de sílice con la alúmina y/o circonia puede variar
450 dentro de amplia escala, por ejemplo, de 30 a 0,1 %



14 95 25

de peso de alúmina y/o circonita con respecto al peso de la sílice, aunque por regla general las mezclas catalíticas de actividad óptima basada en rendimientos y calidad de gasolina producida corresponderán a proporciones de peso de sílice a óxido que varían de unos 30 a 10 de sílice por 1 de óxido, usándose el término "óxido" con referencia a la alúmina, y/o circonita. Estas proporciones variarán considerablemente con las fracciones particulares sometidas a tratamiento y el grado de conversión que se compruebe óptimo en cada caso particular.

Debe reconocerse que se sabe muy poco de positivo sobre el mecanismo de la mayor actividad de los catalizadores complejos, y no intentaremos aquí ofrecer razones concretas del efecto mutuamente promovedor que se ha observado en los componentes individuales en mezclas de sílice con alúmina, y/o circonita preparadas para fines catalíticos según el presente invento. Puede haber un efecto catalítico debido a la yuxtaposición de los componentes catalíticos, y puede ser que el óxido (alúmina y/o circonita) sea el catalizador mas activo y esté extensamente dispersado en la sílice y sobre ella para presentar una gran superficie.

Al practicar el presente procedimiento, la operación en el primer periodo de conversión puede ser la que es costumbre corriente en el crack-



14 95 25

ing catalítico, o el cracking y/o reforma térmicos,
Cuando se produce la gasolina de contenido de olefi-
480 nas relativamente alto por tratamiento de cracking
catalítico, usando por ejemplo los catalizadores
preferidos arriba descritos, se emplearán normal-
mente en el primer periodo de conversión mayores tem-
peraturas de las que se usan con preferencia para
485 las reacciones de transferencia de hidrógeno cata-
líticas en el segundo periodo de conversión. El
aparato usado en este caso en el primer periodo de
conversión puede comprender un elemento calentador
para evaporar el aceite y elevarlo virtualmente a
490 la temperatura de reacción, y una pluralidad de cá-
maras de reacción que contengan el catalizador,
dispuestas de manera que la operación pueda reali-
zarse continuamente sometiendo a procedimiento va-
pores en una o mas cámaras mientras las restantes
495 cámaras pueden estar en procedimiento de reactiva-
ción. Los productos de conversión de este aparato
pueden separarse y fraccionarse para obtener una
fracción gaseosa, una fracción de gasolina oleffi-
nica e hidrocarburos mas pesados, que pueden vol-
500 verse en totalidad o en parte a ulterior tratamien-
to de cracking catalítico, para obtener una utili-
zación máxima del material de carga en la produc-
ción de fracciones del campo de ebullición de la
gasolina. Las temperaturas usadas en contacto con
505 el catalizador pueden estar comprendidas entre 425



14 95 25

510 y 650° C, y las presiones empleadas pueden ser desde la atmosférica a las superatmosféricas del orden de 7 atmósferas o mas. Las velocidades espaciales empleadas son usualmente mas altas que las empleadas en la reacción de transferencia de hidrógeno.

515 Con respecto al cracking térmico, las fracciones de gasolina olefínica pueden producirse en el primer periodo de conversión por fase de vapor así como por cracking térmico a alta presión, siendo el último el mas generalmente practicado. Según un procedimiento, por ejemplo, el aceite se calienta en un elemento calentador a una temperatura de reacción y se dirige a una cámara de reacción. Los productos de conversión se separan en una cámara separadora de la cual se extrae un residuo no vaporoso, y los productos vaporosos se dirigen a una columna de fraccionamiento. En esta columna puede admitirse material de carga para coadyuvar al enfriamiento, y se puede dirigir al elemento

520

525 calentador junto con productos de ebullición relativamente alta insuficientemente convertidos. El producto fraccionado de gasolina con olefinas procedente del cracking térmico puede extraerse de la cabeza de la columna de fraccionamiento y condensarse

530 luego y separarse de los productos gaseosos. Las temperaturas empleadas en el aceite dirigido a la cámara de reacción pueden estar, por ejemplo, comprendidas entre 455° y 540° C, y la presión emplea-



14 95 25

535

da puede ser del orden de mas o menos 14-41 atmósferas.

540

Con respecto a la reforma térmica de gasolinas de obtención directa, un método acostumbrado que puede emplearse en el primer periodo de conversión del presente procedimiento es calentar el aceite en un elemento calentador de disposición adecuada para permitir el tiempo de conversión deseado a una presión comprendida entre 41 y 82 atmósferas o más, y una temperatura de salida de 482° a 566° C, siendo luego los productos de conversión separados y fraccionados para producir una fracción gaseosa, una gasolina reformada con olefinas y frecuentemente una pequeña cantidad de material hidrocarburado de ebullición superior a la de la gasolina.

545

550

Las fracciones de gasolina resultantes de la conversión del aceite en el primer periodo de conversión por los procedimientos catalíticos y térmicos arriba expuestos, tienen contenidos de olefinas que oscilan entre el 20 y el 70 % poco más o menos, dependiendo la cantidad de los hidrocarburos no saturados del método de conversión empleado y del aceite hidrocarburado sometido a tratamiento.

555

560

Las gasolinas olefinicas producidas en el primer periodo de conversión, o los productos de conversión resultantes del tratamiento de conversión del aceite en dicho primer periodo y que contienen la gasolina olefinica o fracciones olefini-



14 95 25

cas de la última, son suministrados, junto con el
aceite hidrocarburado añadido, relativamente satu-
565 rado o hafténico, - con preferencia destilados hi-
drocarbureados de obtención directa de la naturale-
za de la gasolina, kerosene o gas-oil, - al trata-
miento de transferencia de hidrógeno, o al llamado
cracking catalítico de baja temperatura del segundo
570 periodo de conversión. En este periodo la mezcla
de aceites puede calentarse previamente a tempera-
tura adecuada para la reacción de transferencia de
hidrógeno en contacto con el catalizador preferi-
do, pasándose luego los vapores previamente ca-
575 lentados sobre una masa estacionaria de partículas
catalizadoras contenidas en una cámara cilíndrica.
Sin embargo, usualmente es preferible dirigir los
vapores previamente calentados al través de un ca-
talizador dispuesto en tubos de diámetro relativa-
580 mente pequeño en conexión múltiple entre cabeceros,
ya que esta disposición de aparato se adapta mejor
para permitir el calentamiento exterior, si es ne-
cesario para mantener la temperatura de reacción
deseada, y para permitir la retirada de calor du-
585 rante los tratamientos de regeneración alternati-
vos cuando se producen grandes cantidades de ca-
lor como resultado de la oxidación de los depósitos
carbonáceos del catalizador. Mientras las tempera-
turas empleadas en contacto con el catalizador
590 pueden oscilar entre 260° y 482° C., en la mayoría



14 95 25

de los casos serán preferibles las comprendidas en la escala aproximada de 372 y 425° C. Las presiones pueden oscilar entre virtualmente la atmosférica y 14 atmósferas pero en algunos casos han resultado beneficiosas las que llegan hasta unas 70 atmósferas, por ejemplo. Se han usado con buenos resultados velocidades espaciales de líquido de 0,5 a 5, definiéndose la velocidad espacial por el volumen de aceite cargado cada hora por volumen de espacio de catalizador en el reactor. Las cantidades relativas de aceite hidrocarburado saturado admitidas en el procedimiento para saturar los hidrocarburos de gasolina no saturados presentes en la fracción de hidrocarburos sometida a tratamiento, variarán evidentemente según el grado de no saturación del aceite en tratamiento y la cantidad de hidrógeno disponible en el aceite saturado usado como donante de hidrógeno.

En los casos preferidos de practicar el presente invento, los métodos descritos arriba para producir gasolinas olefinicas se coordinan como primera operación de conversión con la operación de transferencia de hidrógeno del presente procedimiento, de tal manera que fracciones de ebullición mas alta separadas del producto, de gasolina virtualmente saturado de la segunda operación de conversión vuelven al periodo primario de conversión para ulterior utilización en la producción de frac-



14 95 25

620 ciones de gasolinas, de manera que últimamente puede obtenerse una conversión máxima de un material de carga dado en una gasolina de alto valor antide-tonante y virtualmente sin olefinas.

625 En una realización típica, que implica la correlación del cracking catalítico a temperaturas relativamente altas en el primer periodo de conver-sión con la transferencia catalítica de hidrógeno a temperaturas de cracking relativamente bajas en el segundo periodo de conversión, el material de carga de aceite hidrocarburado, que comprende, o bien un 630 aceite hidrocarburado de campo de ebullición rela-tivamente amplio que puede vaporizarse virtualmente por completo, o bien cualquier fracción del mismo, se suministra, junto con aceite de reciclo obtenido en la forma que despues se dirá, a la zona de crack- 635 ing catalítico a elevada temperatura del primer pe-riodo de conversión, y se convierte en ella en me-dida considerable en gasolina de contenido de ole-finias relativamente alto por contacto con un catali-zador de cracking; los productos de la zona de crack- 640 ing catalítico a elevada temperatura se mezclan con un aceite hidrocarburado saturado, y la mezcla de aceites se pone en contacto, en la zona catalizado-ra del segundo periodo de conversión separado, con el catalizador de cracking, en condiciones de fun- 645 cionamiento adecuadas para producir gasolina vir-tualmente libre de hidrocarburos olefinicos; la ga-



14 95 25

solina virtualmente saturada así obtenida se recupera, y los hidrocarburos de ebullición más alta resultante de la conversión en la zona catalizadora separada se vuelven, por lo menos en parte, como el citado aceite de recicló, a la zona de cracking a alta temperatura. Al practicar este modo de funcionamiento, los productos de la zona de cracking a elevada temperatura pueden enfriarse parcialmente, con preferencia mezclándolos con un aceite hidrocarburado saturado, y separarse, en una zona separadora de vapor, en un residuo no vaporoso y productos de conversión vaporosos libres de indeseados componentes de alta ebullición; los productos de conversión vaporosos se separan de la zona separadora de vapor y se ponen en contacto, mezclados con una adición de aceite hidrocarburado relativamente saturado de carácter destilado, con el catalizador de cracking en la zona catalizadora separada, a temperatura de cracking relativamente baja, y en ella se convierten en un producto que comprende una importante cantidad de gasolina virtualmente libre de hidrocarburos olefínicos. El aceite hidrocarburado añadido puede comprender, por ejemplo: gasolina, keroseno, gas-oil o cualquier mezcla de los mismos, y con preferencia está constituido por un destilado hidrocarburado de obtención directa. En algunos casos será deseable condensar los productos de conversión vaporosos que salen de la



14 95 25

675 zona separadora de vapor y separar de ellos gases
incondensables, siendo en tal caso el destilado re-
calentado a la temperatura deseada para efectuar
las reacciones de transferencia de hidrógeno. En
cualquier caso, el aceite hidrocarburado saturado
680 puede mezclarse con los productos de conversión a
suministrar a la zona catalizadora del segundo pe-
riodo de conversión en cualquier punto adecuado del
trayecto de dichos productos de conversión desde la
zona de cracking catalítico a alta temperatura a la
685 zona catalizadora separada de baja temperatura.
El producto de la zona catalizadora de baja tempe-
ratura se fracciona en vapores fraccionados que hier-
ven esencialmente en el campo de la gasolina y en
fracciones hidrocarbурadas de ebullición más alta,
690 condensándose estas últimas en la operación de frac-
cionamiento, separándose de ella y suministrándose,
por lo menos en parte, al tratamiento de cracking
catalítico a alta temperatura en el primer periodo
de conversión, al paso que el producto de gasolina
695 virtualmente libre de hidrocarburos olefínicos se
condensa y recupera de los vapores fraccionados.

En una modificación de la realización úl-
timamente mencionada, los productos de conversión
vaporosos obtenidos del tratamiento de cracking ca-
700 talítico a elevada temperatura del primer periodo
de conversión se fraccionan en una primera zona
de fraccionamiento; los vapores fraccionados que



14 95 25

815 nes de funcionamiento adecuadas para formar productos de conversión que contengan importantes proporciones de gasolina de alta proporción de octano y contenido de olefina relativamente bajo; los productos de conversión de la operación de conversión catalítica se fraccionan para separar el producto de gasolina de bajo contenido de olefina de los hidrocarburos más pesados presentes en dichos productos de conversión; el producto de gasolina de bajo contenido de olefina se recupera y los hidrocarburos más pesados se condensan y vuelven en totalidad o en parte al tratamiento de cracking térmico. Al aplicar esta realización al tratamiento de aceites hidrocarbonados de amplio campo de ebullición, como aceites minerales brutos, el material de carga de aceite hidrocarbonado puede destilarse fraccionalmente en una primera zona de fraccionamiento para separar del mismo una fracción ligera compuesta esencialmente de hidrocarburos que hierven en el campo de ebullición de la gasolina, una fracción intermedia compuesta esencialmente de hidrocarburos que hierven en el campo del gas-oil, y una fracción pesada que contiene hidrocarburos que hierven por encima de la fracción intermedia; la fracción pesada se mezcla con fracciones de condensado de reflujo formadas como abajo se dirá, y la mezcla se somete a tratamiento de cracking térmico, con preferencia en un serpentín de calentamiento y una ca-



14 95 25

845 para la reacción a importante presión superatmosférica; simultáneamente la fracción ligera de la destilación fraccional se somete, en una zona separada de reforma, con preferencia en un serpentín de calentamiento independientemente controlado y a importante presión superatmosférica, al tratamiento de reforma térmica; se mezclan los productos de conversión de los tratamientos térmicos de cracking y reforma y en una zona separadora de vapor se separan en componentes residuales no deseados de alta ebullición o no vaporosos, y productos de conversión vaporosos; estos últimos se fraccionan en

850 una segunda zona separada de fraccionamiento; los vapores fraccionados que hierven en el campo de la gasolina y comprenden la gasolina de los tratamientos térmicos de cracking y reforma se separan de la segunda zona de fraccionamiento y se mezclan, con

855 preferencia después de condensación y separación del gas no condensado, con dicha fracción intermedia de la destilación fraccional; la mezcla del destilado de cracking y fracción intermedia de obtención directa así obtenida se somete en el segundo

860 periodo de conversión, en estado caliente a la conversión catalítica por contacto con el catalizador de cracking en condiciones adecuadas para formar importantes proporciones de gasolina de alta

865 proporción de octano y bajo contenido de olefina; los productos de la conversión catalítica se

870



14 9525

875 fraccionan en una tercera zona de fraccionamiento, mediando o sin mediar separación de los componentes no deseados de alta ebullición presentes en dichos productos; los vapores fraccionados que hierven en el campo de ebullición de la gasolina se extraen de la tercera zona de fraccionamiento y se someten a condensación para recuperar el producto de gasolina de alta proporción de octano y bajo contenido de olefina, mientras que los hidrocarburos que hierven por encima del campo de ebullición de la gasolina se condensan, como fracciones de condensado de reflujo en cada una de las zonas segunda y tercera de fraccionamiento, de los vapores sometidos a fraccionamiento en ella, y por lo menos porciones de cada una de las fracciones de condensado de reflujo así obtenidas se someten, junto con la fracción pesada de la destilación fraccional, al tratamiento de cracking térmico en el primer periodo de conversión.

890 En los ejemplos citados abajo se representan algunas de las operaciones del invento juntamente con los rendimientos y caracter del producto de gasolina saturado. Los datos numéricos se hacen constar en dichos ejemplos en apoyo del valor del presente procedimiento, y no deben interpretarse como limitaciones indebidas del verdadero objeto del invento.

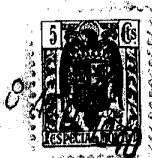


14 95 25

E J E M P L O I

900 En este ejemplo, una fracción de aceite hidrocarburado que contenía hidrocarburos saturados que hierven dentro del campo de la gasolina y del keroseno, se mezcla con aceite hidrocarburado que hierve dentro del campo de ebullición correspondiente, producido en un sistema de cracking térmico, y los aceites mezclados se dirigen a tratamiento catalítico. La transferencia de hidrógeno de los hidrocarburos sometidos a cracking térmico y que hierven en el campo de la gasolina se efectúa en dicho tratamiento catalítico por descomposición de hidrocarburos saturados mezclados con ellos.

915 Un aceite bruto "mid-Continent" de 0,8448 de peso específico se cargó en el fraccionador de un sistema de cracking térmico, e hidrocarburos más pesados del aceite bruto, juntamente con condensado de reflujo formado en el fraccionador, se dirigieron al elemento de calentamiento y cámara de reacción del sistema de cracking térmico. El aceite se calentó a temperatura de 499° C y se dirigió a la cámara de reacción a presión de 17 atmósferas aproximadamente. Los productos de conversión se extrajeron de la cámara de reacción y se separaron en una fracción vaporosa de 205° C de punto de ebullición final, una fracción de aceite ligero que hervía dentro del campo de ebullición del keroseno ordinario, un material pesado de reciclaje que se



14 9525

930 vilvió al sistema de cracking térmico en mezcla con
aceite hidrocarburado fresco admitido, y en un re-
siduo pesado que se retiró del sistema de cracking
pirolítico. La fracción de 205° C de punto de ebu-
llición final y la citada fracción de aceite lige-
ro contenían tanto la gasolina sometida a cracking
térmico como el aceite saturado para efectuar la
transferencia de hidrógeno. Estos aceites se di-
rigieron a un elemento de calentamiento separado,
935 donde la mezcla de aceites se calentó aproximadamen-
te a 399° C a presión de unas 4 atmósferas, y lue-
go a un reactor catalítico que contenía catalizador
de sílice-alúmina-circona, donde la mezcla de acei-
tes calentada se puso en contacto con el cataliza-
940 dor a una velocidad espacial de líquido aproxima-
damente de 1. Los productos se separaron para for-
mar una fracción gaseosa, una fracción de gasoli-
na de 150° C de punto de ebullición final, y una
fracción que contenía los hidrocarburos de ebulli-
945 ción mas alta y que se volvió al sistema de crack-
ing térmico para ulterior tratamiento de cracking.
Como resultado de esta operación se produjo 58 %
de gasolina de 150° C de punto de ebullición final,
con un número de bromo de 4 y un número de octano
950 de 71, que se elevó a 92 aproximadamente al añadir
6 omo de plomo tetraetilo por 3,785 litros.

E J E M P L O II

En este ejemplo la gasolina y las frac-



14 95 25

955 ciones brutas reducidas fraccionadas de un aceite
bruto se sometieron por separado a cracking térmico,
y las gasolinas así producidas se mezclaron con
una fracción de gas-oil fraccionada también del acei-
te bruto, y los aceites mezclados se dirigieron a
tratamiento catalítico. La transferencia de hidró-
960 geno se hizo empleando un gas-oil virgen como do-
nante de hidrógeno, y las gasolinas reformadas y
sometidas a cracking térmico como aceptantes de hi-
drógeno.

965 Un material de carga de aceite bruto "Mid-
Continent" de 0,8448 de peso específico se fraccio-
nó para separar una fracción ligera de 246° C de
punto de ebullición final, una fracción intermedia
llamada gas-oil de 400° C de punto de ebullición fi-
nal, y una fracción bruta reducida que contenía el
970 aceite bruto de ebullición superior de 400° C. La
fracción de destilado ligero se reformó por trata-
miento térmico a temperatura de 549° C y a presión
superatmosférica de 51 atmósferas, y la gasolina
reformada se separó de los productos secundarios ga-
975 seosos. La fracción bruta reducida, mezclada con
material de reciclado, se dirigió al elemento de ca-
lentamiento y cámara de reacción de un sistema de
cracking térmico en que el aceite se sometió a crack-
ing a temperatura de 499° C y a presión superatmos-
980 férica de unas 17 atmósferas. Los productos de
esta conversión se separaron en un producto gaseo-



14 95 25

so, una fracción de gasolina de 205° C de punto de
ebullición final, una fracción que contenía hidro-
carburos de ebullición intermedia que volvieron a
985 ulterior cracking térmico, y un residuo líquido
no vaporoso. El destilado reformado y sometido a
cracking, de 205° C de punto de ebullición final,
se mezcló con el gas-oil arriba descrito, y la mez-
cla se dirigió a tratamiento catalítico. La mezcla
990 se calentó a temperatura de 399° C y se puso en con-
tacto con un catalizador de sílice-alúmina-circona
a una velocidad espacial de líquido aproximadamente
de 1 a presión superatmosférica de 7 atmósferas.
Los productos de conversión se fraccionaron para
995 separar una fracción gaseosa, una solina de 150° C
de punto de ebullición final, y una fracción de ebu-
llición mas alta que volvió a ulterior tratamiento
de cracking térmico. Como resultado de esta opera-
ción, se produjo 55 % de gasolina de 150° C de pun-
1000 to de ebullición final, con un número de bromo de 2
y un número de octano de 68, que se elevó a 99,5
añadiendo 6 cmo de plomo tetraetilo por 3,785 li-
tros de gasolina.

E J E M P L O I I I

1005 En este ejemplo, gasolina que contenía
una proporción de olefinas relativamente alta y
producida por cracking en presencia de un catali-
zador a temperatura relativamente alta, se mezcló



14 95 25

1010 con un aceite hidrocarburado saturado y se dirigió a ulterior tratamiento catalítico para efectuar reacciones de transferencia de hidrógeno.

1015 Un gas-oil "East Texas" de 0,8724 de peso específico, se vaporizó y calentó a 500° C aproximadamente y a presión superatmosférica de unas 4 atmósferas sin importante cracking pirolítico, y luego se hizo pasar sobre un catalizador de sílice-alúmina-circona a una velocidad espacial de líquido de 4 aproximadamente, manteniendo virtualmente dicha temperatura y presión sobre los vapores sometidos a conversión catalítica. Los productos de conversión se enfriaron parcialmente y se fraccionaron, usando como parte del aceite refrigerante un gas-oil similar al cargado en el cracking catalítico primario. Se hicieron las siguientes separaciones: Una fracción gaseosa, una fracción mixta condensada compuesta de productos parcialmente convertidos y aceite refrigerante en proporción aproximada de 3 a 1 respectivamente, y un residuo líquido no vaporoso. La fracción mixta condensada se sometió a tratamiento catalítico para efectuar transferencia de hidrógeno en presencia de un catalizador de sílice-alúmina-circona, a temperatura de 399° C y velocidad espacial de líquido de 1, a presión superatmosférica de unas 4 atmósferas. Los productos de conversión de este tratamiento se fraccionaron y separaron en una fracción gaseosa, una

1020

1025

1030

1035



14 95 25

1040 fracción de gasolina de 150° C de punto de ebullición final, y una fracción que contenía los productos de conversión de ebullición mas alta; esta última se volvió a tratamiento ulterior en el primer sistema catalítico descrito. Se practicó un ciclo de operación de una hora antes de la regeneración en la primera operación, un ciclo de media hora en la segunda operación, y como resultado de esto se
1045 obtuvo aproximadamente 55 % de volumen de gasolina de 150° C de punto de ebullición final, con un número de bromo de 10 y un número de octano de 80, que se elevó a 96 añadiendo 6 cmc de plomo tetraetilo por 3,785 litros de gasolina.

1050

E J E M P L O IV

En este ejemplo una gasolina que contenía una proporción relativamente alta de hidrocarburos olefinicos producidos de modo un tanto similar al ejemplo III, se mezcló con una nafta de obtención directa y se dirigió luego a tratamiento catalítico para efectuar reacciones de transferencia de hidrógeno.
1055

Un gas-oil "East Texas", de 0,8724 de peso específico, se vaporizó y calentó a unos 500° C sin importante cracking pirolítico del mismo.
1060 Los vapores calentados a presión superatmosférica de unas 4 atmósferas, se hicieron pasar sobre un catalizador de sílice-alúmina-circona a una velocidad



14 95 25

1065 espacial de líquido de 4, manteniendo la temperatura de los vapores a la misma aproximadamente a que se descargaron del calentador. Los productos de conversión se fraccionaron para separar una fracción gaseosa, una fracción destilada virtualmente del campo de ebullición de la gasolina, una fracción

1070 intermedia que se volvió a ulterior tratamiento catalítico en el primer periodo de conversión en combinación con material de carga fresco, y un residuo no vaporoso. La fracción destilada se mezcló con una nafta de obtención directa, de peso específico 0,7796 y que hervía entre 150 y 260° C, en la proporción de 55 y 45 % de volumen respectivamente. Luego la mezcla se dirigió a la operación de

1075 transferencia de hidrógeno en el segundo periodo de conversión, en el cual el aceite mezclado se calentó a 399° C y se puso en contacto con un catalizador de sílice-alúmina-circona, a velocidad espacial de líquido aproximadamente de 1 y a presión superatmosférica de unas 4 atmósferas. Los

1080 productos de conversión se separaron en una fracción gaseosa, una fracción de gasolina de 150° C de punto de ebullición final y productos de conversión de ebullición mas alta que se volvieron a la primera operación de cracking catalítico para conversión ulterior. Se practicó un ciclo de operación

1085 de una hora antes de la regeneración de la primera operación de cracking a elevada temperatura y un

1090



14 95 25

1095 ciclo de media hora en la operación de transferencia de hidrógeno. Como resultado de ello se produjo gasolina de 150° C de punto de ebullición final, en cantidad de 42,5 % de volumen del material de carga, en la operación de cracking primera o a elevada temperatura, y esta gasolina tenía un número de octano de 81,5 y un número de bromo de 114. El número de octano de este producto, al
1100 añadir 6 cmo de plomo tetraetilo por 3,785 litros de gasolina, fue de 87. Por otra parte la gasolina de 150° C de punto de ebullición final de la segunda operación o de transferencia de hidrógeno, equivalía a 62 % de volumen de la mezcla cargada
1105 para esta operación, y tenía un número de octano de 79, con un número de bromo de 7 aproximadamente. El número de octano de este producto, después de añadir 6 cmo de plomo tetraetilo por 3,785 litros de gasolina, fué de 98.



14 95 25

1110

-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:

1115

1º - Un procedimiento para convertir aceites hidrocarbureados en importantes rendimientos de gasolina de alto valor antidetonante y bajo contenido de olefinas, en una serie de operaciones concomitantes que comprende: someter aceite hidrocarbureado en un primer periodo de conversión a trata-

1120

miento a temperaturas suficientemente elevadas para convertir una importante porción de dicho aceite en hidrocarburos de gasolina de contenido de olefina relativamente alto, y poner los hidrocarburos de gasolina resultantes, en mezcla con un aceite hidrocarbureado relativamente saturado añadido, en un segundo periodo de conversión separado, en contacto con un catalizador activo de cracking, en condiciones de temperatura, presión y tiempo adecuadas para efectuar una reducción considerable en el contenido de olefina de los hidrocarburos de gasolina sometidos a tratamiento.

1125

1130

1130



14 95 25

1135 2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual los hidrocarburos de gasolina de alto contenido de olefina producidos en el primer periodo de conversión se ponen en contacto, juntamente con el aceite hidrocarburado relativamente saturado añadido, con un catalizador refractario de cracking, que contiene sílice y un compuesto seleccionado del grupo formado por alúmina, circonita y alúmina-circonita, a temperatura comprendida entre 260 y 482° C, con preferencia de 315 a 427° C y a presión superatmosférica.

1145 3º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º., en el cual los hidrocarburos de gasolina olefinicos producidos en el primer periodo de conversión se ponen en contacto, juntamente con el aceite hidrocarburado relativamente saturado añadido, con un catalizador de cracking resultante de lavar, secar, transformar en partículas y calcinar un producto combinado o mixto de hidrogel de sílice y un compuesto seleccionado del grupo formado por los hidrogeles de alúmina y circonita.

1150 4º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º., en el cual los hidrocarburos de gasolina de contenido de olefina relativamente alto se producen en la primera operación de conversión por tratamiento de cracking catalítico a temperaturas relativamente altas, el producto de gasolina de bajo contenido de olefinas producido



14 95 75

1165 en el segundo periodo de conversión se separa por fraccionamiento de los hidrocarburos de ebullición mas alta, y el aceite hidrocarburado así separado y de ebullición superior al de dicho producto de gasolina se vuelve, por lo menos en parte, a ulterior conversión en dicho primer periodo.

1170 5º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º., en el cual los hidrocarburos de gasolina de contenido de olefinas relativamente alto se producen en el primer periodo de conversión por tratamiento de cracking y/o de reforma térmicos, o uno y otro, el producto, de gasolina de bajo contenido de olefina producido en el segundo periodo de conversión se separa por fraccionamiento de hidrocarburos de ebullición mas alta, y el aceite hidrocarburado así separado y de ebullición superior a la de dicho producto de gasolina se vuelve, por lo menos en parte, a conversión ulterior en dicho primer periodo.

1180 6º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º., en el cual un aceite hidrocarburado se convierte en considerable medida en gasolina de contenido de olefina relativamente alto, por contacto con un catalizador de cracking, a temperatura de cracking relativamente alta en el primer periodo de conversión; dicha gasolina olefínica se separa de componentes de ebullición mas alta insuficientemente convertidos; por lo menos una parte de estos



14 95 25

1190 últimos se vuelve a tratamiento ulterior de cracking catalítico en dicho primer periodo de conversión; la gasolina olefínica se suministra, en mezcla con el aceite hidrocarburado relativamente saturado añadido, a la zona catalizadora del segundo periodo de conversión, donde se pone en contacto con un catalizador de cracking en condiciones de funcionamiento adecuadas para producir productos de conversión que contienen grandes proporciones de gasolina virtualmente libre de hidrocarburos olefínicos; los productos de conversión de la zona catalizadora de dicho segundo periodo se fraccionan para separar el producto de gasolina virtualmente sin olefinas de los hidrocarburos mas pesados; se recupera dicho producto de gasolina, y los hidrocarburos mas pesados se vuelven, en totalidad o por lo menos en parte, a ulterior tratamiento de cracking catalítico en el primer periodo de conversión.

1200 7º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 4º o 6º., en el cual el aceite hidrocarburado sometido a tratamiento en el primer periodo de conversión se pone en contacto con él, en estado vaporoso calentado, con el catalizador de cracking; los productos de conversión resultantes se enfrían y separan en un residuo líquido de alta ebullición, que se recupera, y en productos de conversión vaporosos; estos últimos se fraccionan en una primera zona de fraccionamiento para separar el



14 95 25

producto olefinico que hierve esencialmente en el campo de la gasolina de los productos de conversi6n de ebullici6n mas alta; luego el producto olefinico se pone en contacto, juntamente con el aceite hidrocarburoado saturado a~adido de caracter de destilado, en estado caliente y a presi6n superatm6sf6rica, con el catalizador de cracking en la zona de cracking de baja temperatura del segundo periodo de conversi6n; los productos de conversi6n de esta zona de cracking a baja temperatura se fraccionan en una segunda zona de fraccionamiento; los vapores fraccionados que hierven esencialmente en el campo de la gasolina se separan de dicha segunda zona de fraccionamiento y se someten a condensaci6n para recuperar el producto de gasolina virtualmente sin olefinas, y los hidrocarburos insuficientemente convertidos de ebullici6n superior a la de la gasolina se condensan en dicha segunda zona de fraccionamiento y se separan de ella, y con preferencia tambi6n de la primera zona de fraccionamiento, como fracciones de condensado de reflujo, que se vuelven a ulterior conversi6n, en la zona de cracking a elevada temperatura del primer periodo de conversi6n.

3º - Un procedimiento seg6n se reivindica en el punto 4º., en el cual un aceite hidrocarburoado se convierte en considerable medida en gasolina de contenido de olefinas relativamente alto, por contacto con un catalizador de cracking a temperatura



14 95 25

1245 relativamente alta en el primer periodo de conver-
sión; los productos de la zona de cracking de dicho
primer periodo se mezclan con un aceite hidrocarbura-
do relativamente saturado, y la mezcla de aceite se po-
ne en contacto en la zona catalizadora del segundo pe-
1250 riodo de conversión, con un catalizador de cracking
en condiciones de funcionamiento adecuadas para pro-
ducir gasolina virtualmente libre de hidrocarburos
olefinicos, se recupera esta última gasolina, y los
hidrocarburos de ebullición mas alta resultantes de
1255 la conversión en dicho segundo periodo se vuelve,
por lo menos en parte, a la zona de cracking a eleva-
da temperatura de dicho primer periodo de conver-
sión.

9* - Un procedimiento según se reivindica
1260 en el punto 5*, en el cual una carga combinada que
comprende una mezcla de hidrocarburos fresco y par-
cialmente convertidos como despues se argona, se so-
mete al tratamiento de cracking térmico en el primer
periodo de conversión; los productos de conversión
1265 vaporosos de dicho tratamiento de cracking térmico
se fraccionan en estado de mezcla con un material de
carga de aceite hidrocarburado añadido, y por dicho frac-
cionamiento se separan hidrocarburos del campo de e-
bullición de la gasolina de los componentes de ebulli-
1270 ción mas alta del material de carga y de los produc-
tos de conversión vaporosos, al paso que los componen-
tes de ebullición mas alta, que comprenden hidrocar-



14 95 25

- 1275 buros parcialmente convertidos y material de carga fresco, se condensan y recogen como parte de dicha carga combinada para someterse al citado tratamiento de cracking térmico; dichos hidrocarburos que hierven en el campo de la gasolina se ponen, en el segundo periodo de conversión, en contacto con un catalizador de cracking en condiciones de funcionamiento adecuadas para producir gasolina de bajo contenido de olefinas; se fraccionan productos de conversión de la operación de conversión catalítica para separar el producto de gasolina de bajo contenido de olefinas de los hidrocarburos mas pesados
- 1280 convertidos parcialmente; estos últimos se condensan y vuelven al tratamiento de cracking térmico como otra parte de la carga combinada, y se recupera el producto de gasolina de bajo contenido de olefinas.
- 1285
- 1290 10% - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5%, en el cual un aceite hidrocarburado de obtención directa se reforma térmicamente, y al propio tiempo un aceite hidrocarburado mas pesado se somete al cracking térmico en el primer periodo de conversión en un sistema combinado de tratamiento de cracking y reforma térmicos; la gasolina resultante sometida a cracking y reforma térmicos se mezcla con un aceite hidrocarburado saturado, y la mezcla resultante se pone en contacto, en
- 1295
- 1300 el segundo periodo de conversión, con un cataliza-



14 95 25

1305 dor de cracking, en condiciones de funcionamiento adecuadas para formar productos de conversión que contienen proporciones importantes de gasolina de alto número de octano y contenido de olefina relativamente bajo; dichos productos de conversión se fraccionan para separar el producto de gasolina de bajo contenido de olefina de los hidrocarburos mas pesados presentes; se recupera el producto de gasolina y los hidrocarburos mas pesados se condensan y vuelven al tratamiento de cracking térmico.

1310 11º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 10º., donde el aceite hidrocarbonado relativamente saturado añadido es un aceite seleccionado del grupo compuesto de destilados hidrocarbonados altamente saturados y nafténicos.

1320 12º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 11º., en el cual el aceite hidrocarbonado relativamente saturado añadido comprende una gasolina de obtención directa, keroseno de obtención directa o un gas-oil de obtención directa.

1325 13º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 4º y 6º., a 8º., en el cual el tratamiento de cracking catalítico o alta temperatura en el primer periodo de conversión se efectúa a temperatura comprendida entre 427 y 650° C, y a presión desde virtualmente la atmosférica.



14 95 25

1330 rica a la atmósfera, mientras que el cracking catalítico a baja temperatura en el segundo periodo de conversión se realiza a temperatura mas baja y tiempo de contacto mas largo que los empleados en el tratamiento de cracking catalítico a alta temperatura, y a presión entre virtualmente la atmosférica y 14 atmósferas o mas.

1335 14º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 13º., en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión, y con preferencia también en el primer periodo, cuando este último implica tratamiento de cracking catalítico, se realiza con partículas de catalizador moldeadas y calcinadas obtenidas de una mezcla de una cantidad mayor de peso de sílice hidratada precipitada, combinada o mezclada con una cantidad menor de peso de un compuesto hidratado precipitado seleccionado del grupo formado por la alúmina y la circonia hidratada precipitadas, estando dichas partículas de catalizador virtualmente libres de impurezas de metales alcalinos.

1340 1345 1350 1355 15º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 14º., en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión, o en ambos periodos, se realiza con un catalizador cuya preparación incluye las operaciones de producir de sílice hidratada precipitada y de un compuesto hidratado seleccionado del grupo



14 95 25

1360 formado por la alúmina, circonia y alúmina-circonia, un material mixto virtualmente libre de iones de metales alcalinos, secar el material mixto y producir de él partículas calcinadas a temperaturas comprendidas entre 540 y 820° C aproximadamente.

1365 16° - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1° a 15°, en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión o en los dos periodos se hace con un catalizador preparado precipitando un gel de sílice por acidificación de una solución acuosa de un silicato de metal alcalino, purificando dicho gel para separar virtualmente compuestos de metales alcalinos, y mezclando íntimamente con él un compuesto hidratado seleccionado del grupo formado por la alúmina, circonia y alúmina-circonia, estando dichos compuestos virtualmente libres de impurezas de metales alcalinos, secando la mezcla, y transformando la mezcla seca en partículas calcinadas.

1375 17° - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1° a 15°, en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión o en ambos periodos se realiza con un catalizador preparado precipitando concurrentemente sílice hidratada con un compuesto hidratado seleccionado del grupo formado por la alúmina, circonia y alúmina-circonia, purificando para separar virtualmente los compuestos de metales alcalinos, se-



14 95 25

1385 cuando la masa purificada y transformando la masa se-
ca en partículas calcinadas.

1390 18ª - Un procedimiento según se reivindica
en cualquiera de los puntos 1ª a 17ª., en el cual
el catalizador empleado en el segundo periodo de con-
versión o en ambos periodos se regenera intermiten-
temente mientras se realiza la conversión del acei-
te hidrocarburado en forma continua y el producto
de gasolina de alto valor antidetonante y bajo con-
tenido de olefinas se recupera continuamente.

1395 19ª - Un procedimiento para la conversión
de aceites hidrocarburos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y con los fines que se han especi-
ficado.

1400 Esta memoria consta de cincuenta y dos
hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 8 AGO. 1940
E. A.

Alberto de Elzaburu
Per Forer



18 MAY. 1940

-o- N O T A -o-

14 554

Los puntos de invención nuevos y nuevos que se pretenden para que sean objeto de esta patente de invención en segunda por varios años, son los siguientes:

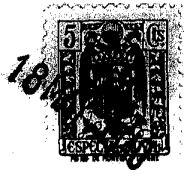
1.- un procedimiento para convertir aceites hidrocarburos de importantes rendimientos de gasolina de alto valor antidetonante y bajo contenido de oxígeno, en una serie de operaciones consecutivas que comprenden: someter aceite hidrocarburo en el primer período de conversión a tratamiento a temperaturas subcríticas elevadas para convertir una importante porción de dicho aceite en hidrocarburos de gasolina de contenido en oxígeno relativamente bajo, y poner los hidrocarburos de gasolina resultantes, en contacto con un ácido hidrocarburo de alta actividad catalítica, en un segundo período de conversión, en contacto con un catalizador ácido de oxígeno, en condiciones de temperatura, presión y tiempo adecuadas para efectuar una oxidación catalítica en la presencia de oxígeno de los hidrocarburos resultantes sometidos al primer período.



formado por la alúmina, circonita y alúmina-circonita, un material mixto virtualmente de iones de metales alcalinos, secar el material mixto y producir de él partículas calcinadas a temperaturas comprendidas entre 540 y 820° C aproximadamente.

16º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 15º., en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión o en los dos periodos se hace con un catalizador preparado precipitando un gel de sílice por acidificación de una solución acuosa de un silicato de metal alcalino, purificando dicho gel para separar virtualmente compuestos de metales alcalinos, y mezclando íntimamente con él un compuesto hidratado seleccionado del grupo formado por la alúmina, circonita y alúmina-circonita, estando dichos compuestos virtualmente libres de impurezas de metales alcalinos, secando la mezcla, y transformando la mezcla seca en partículas calcinadas.

17º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 15º., en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión o en ambos periodos se realiza con un catalizador preparado precipitando concurrentemente sílice hidratada con un compuesto hidratado seleccionado del grupo formado por la alúmina, circonita y alúmina-circonita, purificando para separar virtualmente los compuestos de metales alcalinos, se-



cando la masa purificada y transformando la masa se-
ca en partículas escolinadas.

18º - Un procedimiento según se reafindica
en cualquiera de los puntos 1º a 17º., en el cual
el catalizador empleado en el segundo periodo de con-
versión o en otros periodos se regenera intermiten-
tamente mientras se realiza la conversión del acei-
te hidrocarburo en forma continua y el producto
de gasolina de alto valor antidetonante y bajo con-
tenido de olefinas se recupera continuamente.

19º - Un procedimiento para la conversión
de aceites hidrocarburoados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y con los fines que se han especi-
ficado.

18 MAY. 1940

Alberto de Elizaburu
Por Poder

Ch/



22 - Un procedimiento según se reivindica en el punto 18., en el cual los hidrocarburos de gasolina de alto contenido de olefina producidos en el primer período de conversión se ponen en contacto, juntamente con el aceite hidrocarbonado relativamente saturado añadido, con un catalizador refractario de cracking, que contiene sílice y un compuesto seleccionado del grupo formado por alúmina, circonita y alúmina-circonita, a temperatura comprendida entre 200 y 400° C., con preferencia de 315 a 427° C y a presión superatmosférica.

23 - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 18. a 21., en el cual los hidrocarburos de gasolina olefínicos producidos en el primer período de conversión se ponen en contacto, juntamente con el aceite hidrocarbonado relativamente saturado añadido, con un catalizador de cracking refractario de estar, soportado en partículas y catiónes una mezcla de hidróxido de sílice y un compuesto seleccionado del grupo formado por los hidróxidos de alúmina y circonita.

24 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 18. a 21., en el cual los hidrocarburos de gasolina de contenido de olefina relativamente alto se producen en la primera operación de conversión por tratamiento de cracking catalítico a temperaturas relativamente altas, el producto de gasolina de bajo contenido de olefina producido



en el segundo periodo de conversión se separa por fraccionamiento de los hidrocarburos de ebullición mas alta, y el aceite hidrocarburado así separado y de ebullición superior al de dicho producto de gasolina se vuelve, por lo menos en parte, a ulterior conversión en dicho primer periodo.

5º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º., en el cual los hidrocarburos de gasolina de contenido de olefinas relativamente alto se producen en el primer periodo de conversión por tratamiento de cracking y/o de reforma térmicos, o uno y otro, el producto de gasolina de bajo contenido de olefina producido en el segundo periodo de conversión se separa por fraccionamiento de hidrocarburos de ebullición mas alta, y el aceite hidrocarburado así separado y de ebullición superior a la de dicho producto de gasolina se vuelve, por lo menos en parte, a conversión ulterior en dicho primer periodo.

6º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º., en el cual un aceite hidrocarburado se convierte en considerable medida en gasolina de contenido de olefina relativamente alto, por contacto con un catalizador de cracking, a temperatura de cracking relativamente alta en el primer periodo de conversión; dicha gasolina olefínica se separa de componentes de ebullición mas alta insuficientemente convertidos; por lo menos una parte de estos



últimos se vuelve a tratamiento ulterior de cracking catalítico en dicho primer periodo de conversión; la gasolina olefínica se suministra, en mezcla con el aceite hidrocarburado relativamente saturado añadido, a la zona catalizadora del segundo periodo de conversión, donde se pone en contacto con un catalizador de cracking en condiciones de funcionamiento adecuadas para producir productos de conversión que contienen grandes proporciones de gasolina virtualmente libre de hidrocarburos olefínicos; los productos de conversión de la zona catalizadora de dicho segundo periodo se fraccionan para separar el producto de gasolina virtualmente sin olefinas de los hidrocarburos más pesados; se recupera dicho producto de gasolina, y los hidrocarburos más pesados se vuelven, en totalidad o por lo menos en parte, a ulterior tratamiento de cracking catalítico en el primer periodo de conversión.

7º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 4º o 6º., en el cual el aceite hidrocarburado sometido a tratamiento en el primer periodo de conversión se pone en contacto con él, en estado vaporoso calentado, con el catalizador de cracking; los productos de conversión resultantes se enfrían y separan en un residuo líquido de alta ebullición, que se recupera, y en productos de conversión vaporosos; estos últimos se fraccionan en una primera zona de fraccionamiento para separar el



producto olefinico que hierve esencialmente en el campo de la gasolina de los productos de conversión de ebullición mas alta; luego el producto olefinico se pone en contacto, juntamente con el aceite hidrocarburado saturado añadido de caracter de destilado, en estado caliente y a presión superatmósferica, con el catalizador de cracking en la zona de cracking de baja temperatura del segundo periodo de conversión; los productos de conversión de esta zona de cracking a baja temperatura se fraccionan en una segunda zona de fraccionamiento; los vapores fraccionados que hierven esencialmente en el campo de la gasolina se separan de dicha segunda zona de fraccionamiento y se someten a condensación para recuperar el producto de gasolina virtualmente sin olefinas, y los hidrocarburos insuficientemente convertidos de ebullición superior a la de la gasolina se condensan en dicha segunda zona de fraccionamiento y se separan de ella, y con preferencia también de la primera zona de fraccionamiento, como fracciones de condensado de reflujo, que se vuelven a ulterior conversión, en la zona de cracking a elevada temperatura del primer periodo de conversión.

85 - Un procedimiento según se reivindica en el punto 49., en el cual un aceite hidrocarburado se convierte en considerable medida en gasolina de contenido de olefinas relativamente alto, por contacto con un catalizador de cracking a temperatura



relativamente alta en el primer periodo de conversi3n; los productos de la zona de cracking de dicho primer periodo se mezclan con un aceite hidrocarbura- do relativamente saturado, y la mezcla de aceite se en contacto en la zona catalizadora del segundo pe- riodo de conversi3n, con un catalizador de cracking en condiciones de funcionamiento adecuadas para pro- ducir gasolina virtualmente libre de hidrocarburos olefinicos, se recupera esta ulti- ma gasolina, y los hidrocarburos de ebullici3n mas alta resultantes de la conversi3n en dicho segundo periodo se vuelve, por lo menos en parte, a la zona de cracking a eleva- da temperatura de dicho primer periodo de conver- si3n.

9* - Un procedimiento segun se reivindica en el punto 5*, en el cual una carga combinada que comprende una mezcla de hidrocarburos frescos y par- cialmente convertidos como despues se expone, se so- mete al tratamiento de cracking t3rmico en el primer- periodo de conversi3n; los productos de conversi3n vaporosos de dicho tratamiento de cracking t3rmico se fraccionan en estado de mezcla con un material de carga de aceite hidrocarbureado, y por dicho fraccio- namiento se separan hidrocarburos del campo de ebu- llici3n de la gasolina de los componentes de ebulli- ci3n mas alta del material de carga y de los produc- tos de conversi3n vaporosos, al paso que los compen- tes de ebullici3n mas alta, que comprenden hidrocar-



buros parcialmente convertidos y material de carga fresco, se condensan y recogen como parte de dicha carga combinada para someterse al citado tratamiento de cracking térmico; dichos hidrocarburos que hierven en el esapo de la gasolina se ponen, en el segundo periodo de conversión, en contacto con un catalizador de cracking en condiciones de funcionamiento adecuadas para producir gasolina de bajo contenido de olefinas; se fraccionan productos de conversión de la operación de conversión catalítica para separar el producto de gasolina de bajo contenido de olefinas de los hidrocarburos mas pesados convertidos parcialmente; estos últimos se condensan y vuelven al tratamiento de cracking térmico como otra parte de la carga combinada, y se recupera el producto de gasolina de bajo contenido de olefinas.

109 - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5º., en el cual un aceite hidrocarbonado de obtención directa se reforma térmicamente, y al propio tiempo un aceite hidrocarbonado mas pesado se somete al cracking térmico en el primer periodo de conversión en un sistema combinado de tratamiento de cracking y reforma térmicos; la gasolina resultante sometida a cracking y reforma térmicos se mezcla con un aceite hidrocarbonado saturado, y la mezcla resultante se pone en contacto, en el segundo periodo de conversión, con un cataliza-



dor de cracking, en condiciones de funcionamiento adecuadas para evitar productos de condensación que contengan proporciones importantes de gasolina de esta proporción de azufre y contenido de olefinas relativamente bajo, dichos productos de conversión se fraccionan para separar la gasolina de gasolina de bajo contenido de olefinas y los hidrocarburos más pesados presentes; se recupera el producto de gasolina y los hidrocarburos más pesados se condensan y vuelven al tratamiento de cracking térmico.

118 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 11 a 117, donde el aceite hidrocarbonado relativamente pesado añadido es un aceite refinado del grupo compuesto de destilados hidrocarbonados altamente saturados y naftélicos.

119 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 11 a 117, en el cual el aceite hidrocarbonado relativamente pesado añadido comprende una gasolina de alto índice de octano, kerosene de obtención directa o un gas-oil de obtención directa.

120 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 48 y 61, a 69, en el cual el tratamiento de cracking catalítico a alta temperatura en el primer período de conversión se efectúa a temperatura comprendida entre 427 y 650° C, y a presión desde directamente la atmosférica



rica a 14 atmósferas, mientras que el cracking catalítico a baja temperatura en el segundo periodo de conversión se realiza a temperatura más baja y tiempo de contacto más largo que los catalizadores en el tratamiento de cracking catalítico a alta temperatura, y la presión entre virtualmente la atmosférica y 14 atmósferas o más.

148 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 12 a 147, en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión, y con preferencia también en el primer periodo, suelta este último en un tratamiento de cracking catalítico, se realiza con partículas de sílice y alúmina y sulfato de aluminio de una mezcla de una cantidad mayor de peso de sílice hidrato de precipitación mezclada con una cantidad menor de peso de un compuesto hidratado precipitado relacionado del grupo formado por la alúmina y la sílice hidratadas precipitadas, estando dichas partículas de catalizadores virtualmente libres de impurezas de metales alcalinos.

149 - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 12 a 148, en el cual el tratamiento catalítico en el segundo periodo de conversión, o en otro periodo, se realiza con un catalizador cuyo preparación incluye las operaciones de precipitar la sílice hidratada precipitada y de un compuesto hidratado relacionado del grupo