

8 OCT. 1960



P.- 20.061

A-49545 - Case 10517

260748

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E    D E    I N T R O D U C C I O N

formulada el 1 de Septiembre de 1960, con el núm. 260.748

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR UNA GASOLINA DE INDICE DE OCTANO MEJORADO "

Este invento se refiere a un procedimiento de reformación y más particularmente a un procedimiento para la reformación de una fracción de gasolina saturada en presencia de un catalizador particular y bajo condiciones de operación seleccionadas.

5

La fracción de gasolina saturada que ha de tratarse de acuerdo con el presente invento comprende gasolina de obtención directa, es decir, la fracción gasolina directamente derivada de un aceite crudo; gasolina natural, es decir, gasolina extraída de gas natural, etc. La fracción gasolina pue-

10



260748

de ser una gasolina de límites de ebullición completos que tenga un punto de ebullición inicial comprendido entre los límites de, aproximadamente, 10° C, y aproximadamente 37,7° C., y un punto de ebullición final comprendido  
5 entre los límites de, aproximadamente, 190° C. y, aproximadamente, 218° C., o puede ser una fracción seleccionada de la misma que será usualmente una fracción de punto de ebullición mayor, denominada comúnmente nafta, y que tiene generalmente un punto de ebullición inicial desde, aproximadamente, 65,5° C. hasta, aproximadamente, 121° C., y  
10 un punto de ebullición final comprendido entre los límites de, aproximadamente, 176° C. y 218° C.

La denominación "reformación" es bien conocida en la industria del petróleo y se refiere al tratamiento de  
15 fracciones de gasolina para mejorar sus características antidetonantes. Las gasolinas de obtención directa contienen hidrocarburos nafténicos, particularmente compuestos de ciclohexano, e hidrocarburos parafínicos, que usualmente son de cadena normal o estructura de cadena ligeramente ramificada, así como proporciones diversas de hidrocarburos aromáticos. Para obtener resultados óptimos en las operaciones  
20 de reformación, es conveniente deshidrogenar los hidrocarburos nafténicos para producir hidrocarburo aromático, ciclizar los hidrocarburos parafínicos de cadena normal para formar hidrocarburos aromáticos, así como efectuar un tipo  
25 controlado de craqueo que es selectivo tanto en cantidad como en calidad. Además, se producen otras varias reacciones simultáneamente, tales como isomerización, transferencia de hidrógeno, etc.

30 El craqueo o escisión de enlaces carbono-carbono

260748



es uno de los factores importantes en un procedimiento de  
reformación satisfactorio. Es muy conveniente el craqueo  
controlado o selectivo, ya que dicho craqueo dará como re-  
sultado un producto de características antidetonantes me-  
5 joradas. En general, los productos de peso molecular menor  
tienden índices de octano mayores, y, por tanto, un produc-  
to de gasolina final de peso molecular promedio menor ten-  
drá usualmente un índice de octano mayor. Además, durante  
la reacción de craqueo, se produce isomerización u otro re-  
10 ajuste molecular, dando como resultado productos de carac-  
terísticas antidetonantes mejores. El craqueo selectivo es  
también particularmente ventajoso cuando el material de  
carga contiene componentes que hierven por encima de unos  
204° C., para convertir estos componentes en fracciones  
15 que hierven por debajo de unos 204° C. El craqueo selecti-  
vo dá como resultado no solamente un producto de mejor ca-  
lidad, sino también un incremento en la cantidad de los  
productos deseados.

Sin embargo, el craqueo tiene que ser selectivo y  
20 no debe dar como resultado la descomposición de hidrocarbu-  
ros normalmente líquidos sustancialmente o completamente en  
hidrocarburos normalmente gaseosos. El craqueo selectivo  
deseado comprende generalmente la escisión de una molécula  
hidrocarbonada de punto de ebullición alto en dos moléculas  
25 que son ambos hidrocarburos normalmente líquidos. En  
una proporción menor, comprende la eliminación de grupos  
metilo, etilo y, en proporción todavía menor, grupos pro-  
pilo, en forma de metano, etano y propano. Sin embargo, la  
eliminación de estos radicales está controlada de manera  
30 que no se separan de una molécula determinada más que uno



260748

de dichos radicales, o posiblemente dos. Por ejemplo, el decano puede reducirse a dos moléculas de pentano; el heptano, a hexano; el nonano, a octano o heptano, y así sucesivamente. Por otra parte, el craqueo no controlado o no selectivo puede dar como resultado la descomposición de hidrocarburos normalmente líquidos en hidrocarburos normalmente gaseosos, tal como, por ejemplo, por desmetilación continuada de heptano normal para producir siete moléculas de metano. Como es lógico, hay que evitar este craqueo no controlado o no selectivo.

Otra objeción importante al craqueo no selectivo o no controlado es que este tipo de craqueo dará como resultado la formación más rápida de cantidades mayores de coque o material carbonoso que se deposita sobre el catalizador y disminuye o destruye su actividad para catalizar las reacciones deseadas. La depositación de material carbonoso sobre los catalizadores dá como resultado ciclos o períodos de tratamiento más cortos, siendo necesaria con más frecuencia la regeneración del catalizador por combustión de los productos carbonosos del mismo o, en el caso de que se destruya la actividad catalítica, será necesario parar la operación para eliminar el catalizador viejo y reemplazarle por otro nuevo.

Otra característica importante en las operaciones de reformación satisfactorias es la cuestión de la producción y consumo de hidrógeno. La presencia de hidrógeno en la zona de reformación tiende a disminuir la cantidad de depósitos carbonosos sobre el catalizador. Los procedimientos de reformación efectuados en presencia de hidrógeno se conocen con el nombre de "hidroformación". Teniendo en cuen-



260748

ta el hecho de que el coste del hidrógeno es bastante elevado, es esencial que no haya consumo neto de hidrógeno o, dicho con otras palabras, hay que producir en el procedimiento por lo menos tanto hidrógeno como el que se consume en el mismo.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para reformación de gasolina. Otro objeto es proporcionar un método para mejorar la calidad de las gasolinas de obtención directa tratando dichas gasolinas por una combinación de operaciones entre las que se incluyen: deshidrogenación, hidrocraqueo, ciclización, isomerización, transferencia de hidrógeno, todas las cuales están incluidas en el término reformación.

En un aspecto amplio, el presente invento se refiere a un procedimiento para la reformación de una fracción de gasolina que comprende someter dicha fracción a contacto, en condiciones de reformación, con un catalizador que comprende alúmina, platino e iones halógeno.

En un aspecto específico, el presente invento se refiere a un procedimiento para la reformación de una fracción de gasolina de obtención directa que comprende someter dicha fracción de gasolina a contacto, a una temperatura comprendida entre 315° C., aproximadamente, y 538° C., aproximadamente, a una presión desde 3,51 kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente, hasta 70,3 kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente, y a una velocidad espacial horaria en peso desde, aproximadamente, 0,5 a, aproximadamente, 10, en presencia de, aproximadamente 0,5 a, aproximadamente, 10 moles de hidrógeno, con un catalizador que comprende alúmina, platino en una cantidad comprendida entre, aproximadamente, 0,01 por ciento a, aproximada-



260748

mente 1 por ciento en peso de dicho catalizador, e iones halógeno en una cantidad desde, aproximadamente, 0,1 por ciento a, aproximadamente, 8 por ciento en peso de dicho catalizador.

5                   El presente invento se basa en el uso de catalizadores excepcionalmente ventajosos que contienen concentraciones muy pequeñas de platino. Aunque estos catalizadores pueden contener concentraciones mayores de platino, que pueden llegar hasta, aproximadamente, 10 por ciento en peso o más de la alúmina, se ha encontrado que pueden prepararse catalizadores excepcionalmente ventajosos que contengan una cantidad tan pequeña como desde, aproximadamente, 0,01 por ciento hasta, aproximadamente, 1 por ciento en peso de platino. Es bien sabido que el platino es muy caro y cualquier método satisfactorio para disminuir la cantidad necesaria de platino en los catalizadores rebaja considerablemente el coste del catalizador y, por tanto, aumenta el interés del catalizador para uso en procedimientos industriales.

20                   Sin embargo, para obtener resultados mejorados con las concentraciones bajas de platino, es necesario preparar una composición con el platino, con un componente particular de tipo de soporte. La alúmina muestra ventajas insospechadas para uso en un componente soporte para las concentraciones bajas de platino, debido, evidentemente, a alguna asociación peculiar de la alúmina con el platino, bien sea como combinación química o simplemente como una asociación física. La combinación de alúmina con platino de baja concentración no solamente proporciona un catalizador muy activo sino que, además, presenta una vida prolongada del

260748



catalizador, es decir, el catalizador retiene su gran actividad durante largos períodos de servicio. Después de estos largos períodos de servicios, el catalizador puede presentar una caída de actividad y esta combinación particular de alúmina y platino hace que el catalizador sea susceptible de fácil regeneración.

Para mejorar aún más estos catalizadores, es una característica esencial del presente invento el que los catalizadores finales contienen iones halógeno en una concentración específica. La presencia de iones halógeno dentro de límites específicos mejora la actividad inicial de los catalizadores y sirve también para aumentar la vida de los mismos.

El halógeno puede entrar en alguna combinación química o complejo débil con la alúmina y/o el platino, sirviendo de este modo para mejorar la composición catalítica final.

Aunque, para conseguir resultados mejorados, servirá cualquiera de los iones halógeno, se prefieren los iones fluoruro. Siguen después los iones cloruro, mientras que los iones bromuro y yoduro son generalmente menos preferidos.

Los catalizadores del presente invento pueden prepararse de cualquier modo conveniente; sin embargo, un método particularmente preferido es preparar alúmina por adición de un reactivo adecuado, tal como hidróxido amónico, carbonato amónico, etc., sobre una sal de aluminio, tal como cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, etc., en una cantidad apropiada para formar hidróxido de aluminio que, después de secar, se convierte en



260748

alúmina, y, en interés de la mayor sencillez, el hidróxi-  
do aluminico se denominará en la presente Memoria descrip-  
tiva y en las reivindicaciones, alúmina para que los por-  
centajes de composición puedan basarse sobre la alúmina li-  
bre de agua combinada. El cloruro aluminico es generalmen-  
te preferido como sal de aluminio, no solamente por razones  
de conveniencia en las operaciones subsiguientes de lavado  
y filtración, sino también porque parece que dá resultados  
óptimos.

Después de haber formado la alúmina, se lava ge-  
neralmente para eliminar impurezas solubles. Los procedi-  
mientos de lavado usuales comprenden lavar con agua, bien  
sea en combinación con filtración o como operaciones sepa-  
radas. La filtración de la alúmina se mejora cuando el agua  
de lavado contiene una pequeña cantidad de hidróxido amóni-  
co. La intensidad del lavado dependerá del método particu-  
lar que se haya empleado en la preparación del catalizador.  
En un aspecto del invento, la alúmina se lava a fondo con  
una cantidad adecuada de agua y preferiblemente con agua  
que contenga hidróxido amónico para rebajar el contenido  
de cloro de la alúmina hasta por debajo de 0,1 por ciento  
aproximadamente. En otro aspecto, este lavado puede ser se-  
lectivo para retener iones cloruro en una cantidad desde,  
aproximadamente, 0,2 por ciento hasta, aproximadamente, 5  
por ciento en peso de la alúmina, sobre base seca. De acuer-  
do con este método de preparación del catalizador, los iones  
cloruro se obtienen a partir del cloruro de aluminio origi-  
nal y quedan retenidos en la alúmina, evitando así la nece-  
sidad de añadir los iones halógeno en una operación poste-  
rior de preparación del catalizador. Como resulta difícil

260748



controlar la operación de lavado para retener una cantidad deseada de ion halógeno, se prefiere usualmente lavar la alúmina para eliminar sustancialmente la totalidad del ion cloruro, y añadir luego los iones halógeno en una cantidad controlada. La adición de los iones halógeno de esta manera permite controlar mejor la cantidad de halógeno añadida. En otro aspecto, el lavado puede ser selectivo para retener los iones cloruro en una cantidad que constituye una parte del halógeno total deseado, y la parte restante del halógeno se añade luego en una operación adicional subsiguiente. En este método, el ion halógeno puede comprender el mismo halógeno o una mezcla de dos halógenos diferentes tal como, por ejemplo, cloro y fluor.

En algunos casos, puede ser conveniente mezclar un ácido orgánico, particularmente ácido acético, que se ha encontrado que tiene un efecto favorable sobre el catalizador. El ácido acético sirve aparentemente para peptizar la alúmina y de este modo la pone en un estado mejor para composición con el platino, y también parcialmente para fijar el platino sobre la alúmina, de manera que la migración del platino durante el calentamiento subsiguiente se reduce a un mínimo. La cantidad de ácido acético, cuando se emplee, estará comprendida generalmente entre los límites de 0,05, aproximadamente, y 0,5 aproximadamente, moles de ácido acético por mol de alúmina.

La alúmina preparada de la manera antes dicha, después de lavar y filtrar, se recupera generalmente como una torta húmeda. La torta húmeda se convierte usualmente en una papilla con agua y se añade preferiblemente ion halógeno en esta fase de la preparación del catalizador, es

26078



decir, antes de que el platino se mezcle con la alúmina. El ion halógeno puede añadirse de cualquier manera conveniente. El halógeno debe añadirse en una forma que reaccione fácilmente con la alúmina, con el fin de obtener los resultados deseados y no debe dejar tampoco productos indeseables en el catalizador. Un método preferido para añadir el halógeno es en forma de un ácido, tal como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y/o yoduro de hidrógeno. El fluoruro de hidrógeno se añade preferiblemente en forma de una solución acuosa para facilidad de manejo y para controlar la cantidad específica que hay que añadir. Otra fuente satisfactoria que puede usarse para añadir el halógeno, la constituyen las sales volátiles, tal como fluoruro amónico, cloruro amónico, etc. Los iones amonio de estas últimas sales se eliminarán durante el calentamiento posterior del catalizador y, por tanto, no dejarán depósitos indeseables sobre el catalizador. En otro método adicional, el halógeno puede añadirse como fluor, cloro, bromo o yodo, pero, teniendo en cuenta el hecho de que el fluor y el cloro existen normalmente como gases, es preferible en general utilizarlos en forma de una solución para más fácil manejo. En algunos casos, la inclusión de ciertos componentes no perjudicará sino que podrá ser beneficiosa, y, en estos casos, el halógeno puede añadirse en forma de sales como fluoruro potásico, fluoruro sódico, fluoruro de torio, cloruro sódico, cloruro potásico, etc.

La concentración de ion halógeno en el catalizador acabado estará comprendida entre los límites de 0,1 por ciento, aproximadamente, a 8 por ciento, aproximadamente,

260748



en peso de la alúmina, sobre base seca. El ion fluoruro parece ser más activo y, por tanto, se usará dentro de los límites de 0,1 por ciento, aproximadamente, a 3 por ciento aproximadamente, en peso, de la alúmina, sobre base seca.

5 El ion cloruro se usará dentro de los límites de 0,2 por ciento, aproximadamente, a 8 por ciento, aproximadamente, y preferiblemente, desde 0,5 por ciento, aproximadamente, a 5 por ciento, aproximadamente, en peso, de la alúmina, sobre base seca. Las concentraciones de halógeno por debajo

10 de estos límites inferiores, no dan los mejoramientos deseados, y, por otra parte, las concentraciones de halógeno por encima de los límites superiores influyen desfavorablemente en la selectividad del catalizador, catalizando por tanto reacciones secundarias en un grado mayor que el

15 deseado.

Después de que la alúmina y el ion halógeno se han mezclado íntimamente, puede añadirse el platino de cualquier forma adecuada. Un método particularmente preferido consiste en formar una solución separada de ácido cloropl

20 tánico en agua e introducir sulfuro de hidrógeno en esta solución a temperatura ambiente, hasta que la solución de ácido cloroplátinico alcanza una coloración constante, es decir, no cambiará de color por nueva adición de sulfuro de hidrógeno. La solución de ácido cloroplátinico es normalmente

25 de color amarillo claro y, al añadir gas sulfuro de hidrógeno, pasa a un color pardo oscuro. Evidentemente, el ácido cloroplátinico y el sulfuro de hidrógeno reaccionan para formar uno o más compuestos químicos complejos. Los mejores resultados se han obtenido por este método cuando

30 el sulfuro de hidrógeno se añade a temperatura ambiente

260748



sobre la solución de ácido cloroplatínico. La adición de sulfuro de hidrógeno a una temperatura elevada de 79° C., parece que produce catalizadores menos satisfactorios. La solución parda de ácido cloroplatínico y sulfuro de hidrógeno puede mezclarse entonces con una papilla de gel de alúmina húmedo, a temperatura ambiente, y agitar suficientemente la papilla para conseguir una mezcla íntima. En el aspecto preferido de este invento, el platino se añade en una cantidad que produzca un catalizador final que contenga desde 0,01 por ciento, aproximadamente, hasta 1 por ciento, aproximadamente, en peso, de platino.

En otro método operatorio, la solución de ácido cloroplatínico puede añadirse a la papilla de gel de alúmina y agregar después sulfuro de hidrógeno a la mezcla. En este método, el sulfuro de hidrógeno puede añadirse a temperatura ambiente o a una temperatura elevada de 79° C.

En algunos casos, pueden producirse catalizadores satisfactorios mezclando la solución de ácido cloroplatínico con la papilla de gel de alúmina y secando después y calentando de la manera que se describirá más adelante. En este método no se usa sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, el uso de sulfuro de hidrógeno es preferible ya que tiende a fijar más el platino en forma de un compuesto insoluble sobre la alúmina, de manera que los compuestos de platino no emigran durante el calentamiento subsiguiente del catalizador.

Se ha encontrado que resulta un catalizador de propiedades superiores cuando el platino se mezcla con la alúmina antes de someter ésta a calentamiento sustancial. Se obtuvo una gasolina de índice de octano más elevado

260748



cuando se utilizó un catalizador preparado por adición del ácido cloroplatínico sobre la alúmina húmeda, en vez de añadir el ácido cloroplatínico sobre alúmina que había sido previamente desecada y preparada en forma de píldoras.

Después de que el platino en concentración apropiada se ha mezclado con la alúmina, la mezcla se seca preferiblemente a una temperatura comprendida entre 93° C. y 204° C. durante un periodo de 4 a 24 horas o más, para formar una torta. En algunos casos, es conveniente preparar el catalizador en forma de píldoras de tamaño y forma uniformes, y esta operación puede realizarse fácilmente moliendo la torta de catalizador parcialmente seca, añadiendo un lubricante adecuado, tal como ácido esteárico, resina, aceite de coco hidrogenado, grafito, etc y preparando luego píldoras en cualquier aparato adecuado de granular. Las píldoras particularmente satisfactorias comprenden las que tienen un tamaño comprendido entre 0,31 cm. x 0,31 cm. y 0,63 cm. x 0,63 cm. , aproximadamente. Pueden formarse igualmente píldoras de forma y tamaño uniformes por método de extrusión. En algunos casos, puede convenir utilizar el catalizador como polvo o gránulos de tamaño y forma irregulares, en cuyo caso puede omitirse la operación de granulado o extrusión.

El catalizador se somete ahora a un tratamiento de temperatura elevada y este tratamiento puede comprender uno de varios métodos. Un método preferido consiste en someter el catalizador a calcinación a una temperatura comprendida entre 427° C., aproximadamente, y 649° C., aproximadamente, durante un periodo de 2 a 8 horas aproxima-



260748

mente, o más. Otro método consiste en someter el catali-  
zador a reducción con hidrógeno o gas que contenga hidró-  
geno a una temperatura desde 149° C., aproximadamente , a  
315° C., aproximadamente, durante unas 4 a 12 horas o mas,  
5 seguido preferiblemente por calcinación a una temperatura  
desde 427° C., aproximadamente, hasta 649° C., aproximada-  
mente. En otro método adicional, el catalizador puede so-  
meterse a reducción con hidrógeno o un gas que contenga  
hidrógeno a una temperatura comprendida entre 427° C. apro-  
ximadamente, y 649° C., aproximadamente, durante un perio-  
do de 2 horas, aproximadamente, a 10 horas, aproximadamen-  
te, o más.

En algunos casos, el lubricante se eliminará du-  
rante el calentamiento a alta temperatura. En otros casos,  
15 tal como, por ejemplo, cuando se usa grafito como lubri-  
cante, la operación separada de calentamiento a alta tem-  
peratura puede omitirse y el tratamiento térmico efectivo  
del catalizador puede hacerse en la planta antes o durante  
el tratamiento de los hidrocarburos.

Aunque el catalizador del presente invento ten-  
drá una vida prolongada, puede ser necesario regenerar el  
catalizador al cabo de periodos de servicio diluidos. La  
regeneración puede efectuarse por tratamiento con aire u  
otro gas que contenga oxígeno para quemar los depósitos  
25 carbonosos que haya sobre el mismo. En general, se prefie-  
re controlar la temperatura de regeneración de manera que  
no pase de 649° C. En algunos casos, puede ser conveniente  
seguir la operación de combustión por tratamiento con gas  
que contenga hidrógeno a temperaturas desde 371° C, apro-  
ximadamente, a 593° C., aproximadamente.

260748



5 El procedimiento de hidroformación se efectuará a una temperatura comprendida entre los límites de 315° C., aproximadamente, y 538° C., aproximadamente, a una presión comprendida entre los límites de 3,5 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente y 70,30 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente, y a una velocidad espacial horaria en peso desde 0,5, aproximadamente a 10, aproximadamente. La velocidad espacial horaria en peso se define por el peso de gasolina que se está tratando, por hora, por peso de catalizador en la zona de reacción.

10 Las reacciones de hidrocraqueo se favorecen a temperaturas comprendidas entre los límites de 315° C, aproximadamente y 371° C., aproximadamente, y a presiones comprendidas entre los límites de 35,15 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente, y 70,30 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente, o más. El

15 hidrocraqueo se define como craqueo o escisión de enlaces carbono-carbono acompañado por la saturación de los fragmentos así formados por hidrógeno presente en la zona de reacción, y el hidrocraqueo será selectivo tanto en calidad como en cantidad, según se ha indicado anteriormente.

20 Por otra parte, las reacciones de aromatización son favorecidas a temperaturas comprendidas entre los límites de 343° C., aproximadamente, y 538° C., aproximadamente, y a presiones menores comprendidas entre los límites de 3,5 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente y 28,12 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente.

25 Es una característica esencial del presente invento el hecho de que la temperatura, la presión y la velocidad espacial están relacionadas para producir la aromatización y el hidrocraqueo selectivo deseados. La temperatura, presión y velocidad espacial exactas que hayan de usarse en

30 una operación determinada dependerán de la fracción de ga-

260748



solina que se esté tratando en cada caso particular y de los productos particulares que se deseen.

Como se ha mencionado anteriormente, la actividad del catalizador disminuye gradualmente con periodos de largo servicio, debido, principalmente a que se depositan sobre el mismo sustancias carbonosas. Se cree que parte de la desactivación es causada por la presencia de indicios de impurezas contenidas en la alimentación, que ejercen una influencia desfavorable sobre el catalizador, es decir, le envenenan. En todo caso, a medida que la actividad del catalizador va disminuyendo, es necesario compensarla, si se quiere obtener un producto de calidad constante. En cualquier planta determinada, el método más directo y barato para la compensación comprende usualmente aumentar la temperatura de reacción. Cuando se realiza esto, se ha encontrado que el hidrocraqueo se favorece en mayor proporción que la reacción de deshidrogenación. Como consecuencia, se destruye el equilibrio entre estas reacciones, y se encuentran mayores pérdidas de gases ligeros, así como mayor consumo de hidrógeno, a causa de la proporción relativamente mayor de hidrocraqueo. Este invento abarca también un método para controlar las cantidades relativas de hidrocraqueo y deshidrogenación y, en particular, un método para reprimir la tendencia a un hidrocraqueo incrementado a medida que aumenta la temperatura de reacción. La represión de la tendencia al hidrocraqueo incrementado a medida que aumenta la temperatura de reacción, se consigue añadiendo agua a la zona de reacción y regulando la presión parcial del agua en dicha zona. Para regular el hidrocraqueo, puede añadirse agua como tal a la zona de reac-

260748



5 ción, o bien pueden añadirse compuestos que liberan agua bajo las condiciones de reacción en la zona de reformación, para controlar el equilibrio entre las diversas reacciones favorecidas por el catalizador de platino-alúmina-halógeno.

10 Durante la operación, puede añadirse agua o vapor de agua en las cantidades requeridas, sobre el material de carga, o pueden añadirse a la zona de reacción. Si se desea, pueden usarse, en lugar de agua, compuestos que liberan agua en las condiciones que reinan en la zona de reacción. Entre los compuestos de este tipo figuran oxígeno y ciertos alcoholes tales como alcohol butílico terciario, peróxidos, hidroperóxidos y fenoles. En general, se prefiere añadir agua, por su bajo coste y porque su empleo no introduce materiales orgánicos contaminantes en la mezcla de reacción. Para conseguir un control exacto, es conveniente prefractionar el material de carga hidrocarbonado con el fin de eliminar del mismo agua, oxígeno y compuestos oxigenados disueltos, y después añadir sobre el material de carga fraccionado, la cantidad deseada de agua o compuesto equivalente. En lugar de secar el material de carga por fraccionamiento, puede ser conveniente, en algunos casos, conseguir el mismo resultado haciendo pasar el material de carga, a una temperatura elevada, a través de un lecho de alúmina activada o material desecante análogo.

20 De acuerdo con este invento, en el caso de que se añada agua como tal o vapor de agua, los moles de  $H_2O$  por mol de carga hidrocarbonada pueden variar, entre aproximadamente, 0,01 y, aproximadamente, 0,25. La cantidad particular de agua añadida dependerá, como es lógico del

30

260748



5 grado de hidrocraqueo que se quiera reprimir. Igualmente, si se añade un compuesto productor de agua, por ejemplo alcohol butílico terciario, para reprimir el grado de hidrocraqueo, se añade suficiente alcohol butílico terciario que corresponda a, aproximadamente, 0,1 hasta, aproximadamente, 0,25 por ciento de agua. Este alcohol se añade ordinariamente al material de carga a la operación o, si se desea, se añade al material de carga inmediatamente antes de entrar en la zona de reformación.

10 Las reacciones que tienen lugar en las operaciones de reformación son reacciones endotérmicas, es decir, reacciones que absorben calor, dando como resultado el que los gases efluentes salen de la zona de reacción a una temperatura menor que la temperatura de los gases reaccionantes introducidos en la misma. Además, las reacciones endotérmicas rebajan la temperatura del catalizador, favoreciendo la  
15 reacción en grado tal que, frecuentemente, se necesita un calentamiento adicional. Este invento abarca además, el aspecto de hacer pasar la fracción de gasolina que se quiere reformar a través de una serie de por lo menos, dos zonas  
20 de reacción que contienen lechos separados de catalizadores de alúmina-platino-halógeno y calentar la fracción de gasolina juntamente antes de pasar a cada una de las zonas de reacción.

25 La cantidad de catalizador, por lo menos en dos de dichas zonas de reacción está proporcionada de manera que cada zona de la serie que sucede a la primera zona contiene una cantidad de catalizador por lo menos igual a la de la primera zona de la serie, y la última zona de la serie  
30 contiene una cantidad mayor de catalizador que en cada

260748



zona precedente.

Usualmente, se producirá suficiente hidrógeno en la zona de reformación para suministrar el hidrógeno necesario en el procedimiento y, por tanto, es innecesario introducir hidrógeno procedente de una fuente extraña, excepto al comienzo de la operación. El hidrógeno se devuelve siempre en el procedimiento, con el fin de asegurar una atmósfera suficiente de hidrógeno en la zona de reacción. En algunos casos, el gas que se quiere devolver contendrá sulfuro de hidrógeno, introducido con la carga o liberado del catalizador, estando comprendido dentro del alcance del presente invento el tratamiento del gas que contiene hidrógeno para eliminar sulfuro de hidrógeno u otras impurezas antes de devolver el hidrógeno en el procedimiento.

El procedimiento del presente invento puede efectuarse en cualquier equipo adecuado. El dibujo que forma parte de esta solicitud de patente ilustra una disposición adecuada de partes de un aparato para poner en práctica el procedimiento de este invento.

Con referencia al dibujo, una gasolina de obtención directa, procedente de una fuente no representada, pasa a través de un conducto 11 y se almacena en un tanque depósito de gasolina de obtención directa 12. Desde este tanque, la gasolina pasa, según se necesita, a través de un conducto 13, por una bomba 14, y a través de un conducto 15, a un cambiador térmico 16. Este cambiador térmico precalienta, en cierta medida, la gasolina de obtención directa bruta, después de lo cual pasa a través de un conducto 17, a un segundo cambiador térmico 18 para nuevo pre-



calentamiento. Esta gasolina precalentada pasa a través de un conducto 19 y se precalienta de nuevo a una temperatura de destilación pasando a través de un serpentín de calentamiento 79 situado en el interior de un calentador 20, calentado por gas combustible 39, después de lo cual la gasolina calentada pasa a través de un conducto 21 a una torre de prefraccionamiento 22. Esta torre de prefraccionamiento es una torre de destilación fraccionada provista de medios eficaces de contacto vapor-líquido tal como platos de barboteo u otro material de relleno adecuado. En esta torre de prefraccionamiento, la gasolina de obtención directa se destila fraccionadamente para dar un producto de cabecera que se separa de la torre a través de un conducto 23, un condensador 24 para la producción de condensado que se pasa a través de un conducto 84, a una vasija acumuladora 25. El condensado procedente de la vasija acumuladora 25 se retira de la misma por paso a través de un conducto 26, pasando una parte a través de un conducto 27, por una bomba 28, y pasando por un conducto 29 a una porción superior de la torre de prefraccionamiento 22 como reflujo. El resto del condensado procedente del conducto 26 pasa a través de un conducto 31, una bomba 32, un conducto 33, y se enfría en un refrigerador 34, después de lo cual pasa a través de un conducto 35 como material que constituye la cabecera del prefraccionador que, si se desea, puede pasarse a un estabilizador de reformador o emplearse de otro modo, no representado.

El material líquido de colas procedente de la torre de prefraccionamiento 22 se retira de la misma a través de un conducto 36 por la acción de una bomba 37, obli-

260748



gando a pasar una parte del mismo a través de un serper-  
tin de calefacción 80, situado en el interior del calenta-  
dor 20, y retornando, a través de un conducto 38, a la par-  
te inferior de la torre 22, para proporcionar calor de re-  
5 ebullición al fraccionador. El resto del material de colas  
bombeado por la bomba 37, pasa a través de un conducto 40,  
se enfría en el cambiador térmico 16, y pasa desde allí a  
través de un conducto 66, para tratarse del modo que se de-  
see. Este material es el material que constituye las colas  
10 del prefraccionador, que es un material del tipo queroseno.  
Este material de tipo queroseno pasa a una zona de almace-  
naje, no representada, para cualquier uso que se desee.

Una corriente lateral, es decir, una fracción de  
límites de ebullición intermedios de la gasolina de obten-  
15 ción directa que se está fraccionando, se retira de la to-  
rre de prefraccionamiento a través de un conducto 41, tras-  
ladando una parte a través de una tubería 42, bomba 43, cam-  
biador térmico 18, y un conducto 44, para enfriamiento pos-  
terior en un refrigerador 45. Este material finalmente en-  
20 friado pasa a través de un conducto 46, y se introduce de  
nuevo en la torre de prefraccionamiento a un nivel superior  
al de su nivel de retirada. La porción restante de la corrien-  
te lateral retirada a través del conducto 41 pasa, a través  
de un conducto 47, y se bombea por una bomba 48, a través  
25 de un conducto 49, cambiador térmico 50, un conducto 51, un  
cambiador térmico 52 y, finalmente, a través de un conducto  
53, a un serpertin de calefacción 81, situado en el interior  
de un calentador 54, calentado por gas combustible 85. El  
serpertin de calefacción 81 situado en el interior del ca-  
30 lentador 54 calienta nuevamente este material de corriente

260748



lateral hasta una temperatura de reformación y, a esta temperatura, este material calentado pasa, a través de un conducto 55, a una primera vasija de reacción 56 de una serie de vasijas de reacción. Desde la vasija de reacción

5 56, el material parcialmente reformado pasa a través de un conducto 57, se recalienta en el serpentín de calefacción 83, y pasa luego, a través de un conducto 58, a una segunda vasija de reformación 59 de la serie. Desde esta segunda vasija de reacción, el material parcialmente reformado

10 pasa, a través de un conducto 60 a otro serpentín de calefacción 82, situado en el interior del calentador 54, después de lo cual el material finalmente recalentado pasa, a través de un conducto 61, al tercer reactor 62 de la serie de vasijas de reacción que contienen catalizador. Estas di-

15 versas vasijas de reacción están provistas de lechos que el catalizador de alúmina-platino-halógeno descrito anteriormente. El material totalmente reformado que sale de la última de las diversas vasijas que contienen catalizador sale de esta última vasija a través de un conducto 63, y una parte

20 pasa a través de un conducto 63, a los cambiadores térmicos 52 y 50, desde donde pasa, a través de un conducto 68, a un refrigerador 69, pasando el material finalmente enfriado, a través de un conducto 70 a una vasija separadora de los productos del reactor 71. En esta vasija separadora de

25 productos del reactor, se separa una fase gaseosa de una fase líquida. Esta fase gaseosa es rica en hidrógeno, y este gas se pasa, a través de un conducto 73, por la acción de un compresor 74, pasando el gas comprimido a través de un conducto 75 y a través de un conducto 77, para adición al

30 material de corriente lateral líquida que pasa a través del

260748



conducto 49 antes de su precalentamiento para reformación. Usualmente, se separa más gas hidrógeno a partir del líquido contenido en el separador 71 que lo que se necesita en el procedimiento, estando dispuesto un tanque 76 para su almacenaje. Este almacenaje proporciona también hidrógeno para iniciar la operación. Una parte del hidrógeno separado, que no se necesita en el procedimiento, que pasa a través del conducto 73, se retira, a través de un conducto 78, a una planta de amoniaco gaseoso del separador de productos de reactor, no representada. La fase líquida separada en el separador 71 es el producto reformado del procedimiento, y este material líquido se pasa a través de un conducto 72 a dicho tratamiento subsiguiente, si se desea; por ejemplo, se pasa a un estabilizador reformador.

Una parte del efluente que procede de la vasija de reformación final 63, se desvía del conducto 65 y se retira a través de un conducto 64 y pasa a un calderín de estabilizador de efluente del reactor para calentar el calderín, y que no está representado. El calderín proporciona calor para la re-ebullición y también enfría el efluente de reformador que se retorna al sistema, representado en el dibujo por un conducto 67. Este efluente de retorno se añade a la corriente principal del efluente entre los cambiadores 52 y 50.

Un conducto 30 une los conducto 29 y 33 y está provisto para el caso en que solamente se emplee una de las bombas 28 y 32. Si solamente se emplea la bomba 28, después de regular la válvula del conducto 30, la cantidad de condensado descargada de la bomba 28 se desdobra en dos porciones, pasando una de ellas, a través del conducto 29, a

260748



la torre de prefraccionamiento 22 como reflujo, y pasando el resto, a través del conducto 30 para paso a través del conducto 33, refrigerador 34 y a través del conducto 35, para ser retirado del sistema. Cuando la bomba 32 es la única que se usa en este punto, la válvula del conducto 30 se regula, permitiendo que una porción de la descarga de la bomba 32 pase a través de los conductos 30 y 21, a la torre 22, y pasando el resto, a través del conducto 33, como se ha mencionado arriba.

10 Los conductos 39 y 85 llevan combustible, procedente de fuentes no representadas, al calentador 20 y al calentador 54, respectivamente.

Para ilustrar el modo operatorio de este invento y la función de cada una de las partes del aparato, el tanque depósito de gasolina 12 está provisto con una capacidad de, por ejemplo, 15.900.000 litros. Este tanque, si se desea, puede ser uno o más tanques, con tal que las capacidades combinadas de los mismos alcance, aproximadamente a 15.900.000 litros. Esta gasolina pasa a una velocidad, por ejemplo, de 1.216.350 litros por día a través del conducto 13 y se calienta a una temperatura de destilación en el serpentín 79 del calentador 20. Este material de carga calentado pasa al prefraccionador, donde el material de cabece- ra es la porción de esta gasolina que hierve a una temperatura por debajo de  $65,5^{\circ}$  C., aproximadamente y el material de colas hierve a una temperatura por encima de  $218^{\circ}$  C., aproximadamente. La corriente lateral o fracción intermedia retirada a través del conducto 41, para reformación de acuerdo con este invento, hierve entre los límites antes mencionados de  $65,5^{\circ}$  C., aproximadamente, y  $218^{\circ}$  C, aproxima-

260748



damente. Este material de punto de ebullición intermedio se intercambia térmicamente en los diversos cambiadores térmicos, y finalmente se calienta a la temperatura de reacción desde 315° C., aproximadamente, hasta 538° C., aproximadamente, en el serpentín 81 del calentador 54. Este material finalmente calentado, a una presión de 3,5 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente, a 70,30 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente, pasa, a través de la tubería 55 a la primera vasija que contiene catalizador 56. El efluente procedente de la vasija 56 se calienta en el serpentín de calefacción 83 y se reforma nuevamente en el reactor reformador 59, después de lo cual se calienta otra vez en el serpentín 82 para completar la reformación en la vasija de reformación 62.

La cantidad de hidrógeno cargada junto con los hidrocarburos antes de la operación de reformación estará comprendida usualmente entre 0,5, aproximadamente, moles de hidrógeno y, aproximadamente, 15 moles, por mol de hidrocarburo. En la operación, se pasan, aproximadamente, 711.525 litros por día de la fracción con punto de ebullición intermedio, retirada a través del conducto 41, al calentador 54, para precalentamiento, antes de pasar a las vasijas de reformación. En la vasija separadora de productos de reactor 71, el condensado procedente de las vasijas de reformación producido en el refrigerador 69, se retira, a través de un conducto 72, y este producto alcanza 712.161 litros por día. También se separa en la vasija 71, el gas que contiene hidrógeno, retirándose del sistema 52,1 x 10<sup>6</sup> dm<sup>3</sup> normales por día de este gas separado. El resto del hidrógeno pasa, por la acción del compresor 74, a través

260748



de conductos 75 y 77, para adición a la fracción de gasolina intermedia antes de las operaciones de reformación.

En la gasolina particular fraccionada en la torre de prefraccionamiento 72, el producto de caldera retirado de este fraccionador y pasado a través de los conductos 40 y 66, alcanza 365.700 litros por día.

En un caso, una nafta de obtención directa que tenía límites de ebullición entre 108° C., aproximadamente y 176° C., aproximadamente, y un índice de octano según el método ASTM motor de 41,8, se reformó de acuerdo con el procedimiento aquí explicado, La temperatura de reformación fué 468° C., a una presión de 35,15 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente, a una velocidad espacial horaria en peso de 2, aproximadamente. Esta reformación se catalizó por un catalizador que contenía alúmina sobre la cual se depositó 0,1 por ciento en peso de platino y que contenía 1,5 por ciento en peso de fluor. El rendimiento de reformado líquido fué 82,5 por ciento, y este material tenía un índice de octano según el método ASTM de 78,8. En otro caso, una nafta de obtención directa que tenía un punto de ebullición inicial de 104° C. y un punto de ebullición final de 170° C., con un índice de octano según el método ASTM motor de 4,12 se reformó a una temperatura de 466° C., aproximadamente, a una presión de 35,15 kg./cm.<sup>2</sup>, aproximadamente, y a una velocidad espacial de 2, aproximadamente, El efluente de esta operación de reformación, en la que había presente un catalizador de alúmina que contenía 0,1 por ciento en peso de platino y 3,5 por ciento en peso de cloro, tenía un índice de octano de 76. El rendimiento en volumen líquido, con respecto a peso por ciento de la carga, fué 93,4.

260748



La nafta densa retirada a través del conducto 41 se junta con la corriente de devolución de hidrógeno, y la mezcla pasa a una o más operaciones de calentamiento, según se ha mencionado anteriormente, antes de pasar al primer reactor 56 de los tres reactores. La relación molar de hidrógeno a hidrocarburo en esta carga al reactor 56 es 6:1. La corriente combinada de hidrógeno e hidrocarburo fluye en serie a través del reactor 56, serpentín de calefacción 83, segunda vasija de reacción 59, un serpentín de calefacción 82, y a la tercera vasija de reactor 62. El catalizador comprende una composición de platino, alúmina y fluor, que contiene 0,1 por ciento de platino y 0,7 por ciento de fluor. La cantidad total de catalizador en los tres reactores está distribuída de tal manera que 25 por ciento del mismo está en el reactor 56, 25 por ciento en el reactor 59 y 50 por ciento en el reactor 62. La temperatura de entrada a los reactores 56, 59 y 62 es 454° C., aproximadamente. Las temperaturas de salida para los tres reactores mismos son, aproximadamente, 399° C., 426° C., y 443° C., respectivamente. La velocidad espacial horaria en peso es 2 y la presión total, 42,18 kg./cm.<sup>2</sup>. Si se desea, las zonas de reacción y los calentadores pueden incorporarse en una única vasija. Las vasijas separadas no son necesarias. El calentamiento del efluente de reacción desde una vasija de reacción antes de pasar a la vasija de reacción siguiente, es necesario porque la reacción en estas vasijas es endotérmica, y puede producirse una caída de temperatura que llegue hasta 93° C., por el hidrocarburo y el hidrógeno que están pasando a través de las vasijas.

260748



Este invento comprende además el calentamiento de una fracción hidrocarbonada sustancialmente exenta de olefina que contiene naftenos y que hierve por debajo de 218° C., aproximadamente, a una temperatura de conversión comprendida entre los límites de 427° C., aproximadamente, y 510° C., aproximadamente, pasando la fracción hidrocarbonada junta con hidrógeno en flujo en serie a través de, por lo menos dos zonas de reacción sustancialmente adiabáticas, conteniendo un catalizador que comprende platino y alúmina, en condiciones de reformación que dan como resultado un calor de reacción endotérmico neto, calentar el hidrógeno y los hidrocarburos que pasan entre dichas zonas y relacionar la temperatura de entrada a cada una de dichas zonas con la cantidad de catalizador en cada una de dichas zonas para obtener una caída de temperatura en la última zona que sea menor que  $\Delta T/n$  y una caída de temperatura en cada una de las zonas precedentes que sea mayor que  $\Delta T/4n$ , donde  $\Delta T$  es igual a la suma de las caídas de temperatura en cada una de las zonas y n es igual al número de zonas.

- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Intro-

260748



ducción , por DIEZ años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para producir una gasolina de índice de octano mejorado, que comprende poner en contacto una nafta en condiciones de reformación con un catalizador que comprende óxido de aluminio, platino y halógeno combinado.

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el halógeno combinado está presente en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 8 % en peso de dicho catalizador.

3º.- Un procedimiento según el punto 2º, caracterizado porque el halógeno comprende fluor en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 % en peso de dicho catalizador.

4º.- Un procedimiento según el punto 2º, caracterizado porque el halógeno comprende cloro combinado en una cantidad de desde aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 8 % en peso de dicho catalizador.

5º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque dicho platino está en una cantidad de desde aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 1 % en peso de dicho catalizador.

6º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque dicha nafta comprende una fracción de gasolina saturada, comprendiendo dichas condiciones de reformación una temperatura de unos 315 a unos 560º C, una presión de unos 3,5 a unos 70 kgs./cm.<sup>2</sup>, comprendiendo dicho catalizador alúmina, platino en una cantidad de desde aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 1 % en peso de dicho catalizador y fluor combinado en una cantidad de desde aproxi-

260748



madamente 0,1 % en peso a aproximadamente 3 % en peso de dicho catalizador.

5 7º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque dicha nafta comprende una fracción de gasolina saturada, dichas condiciones de reformación comprenden una temperatura de unos 315 a unos 560º C., una presión de unos 3,5 a unos 70 kgs./cm.<sup>2</sup>, dicho catalizador comprende alúmina, platino en una cantidad de desde aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 1 % en peso de dicho catalizador, 10 y cloro combinado en una cantidad de desde aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 8 % en peso de dicho catalizador.

15 8º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado por poner en contacto dicha nafta con dicho catalizador a dichas condiciones de reformación en presencia de hidrógeno añadido.

20 9º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado además por poner en contacto dicha nafta con dicho catalizador a dichas condiciones de reformación a una velocidad espacial horaria de peso de 0,5 a 10 aproximadamente.

25 10º.- Un procedimiento según el punto 1º, para mejorar el índice de octano de una fracción de una gasolina de obtención directa, que comprende destilar fraccionalmente dicha gasolina y recuperar de esta operación una fracción de gasolina que hierve dentro de la gama de aproximadamente 65 a 218º C. añadir hidrógeno gaseoso a esta fracción de gasolina recuperada, calentar el hidrógeno y la fracción de gasolina, poner en contacto la fracción de gasolina y el hidrógeno calentados en condiciones de reformación con un catalizador que comprende alúmina, platino y 30

260748



halógeno combinado, enfriar el efluente de la operación de contacto produciendo con ello condensado y gas sin condensar, separar el condensado del gas sin condensar como producto de índice de octano mejorado.

5           11<sup>o</sup>.- Un procedimiento según el punto 10<sup>o</sup>, caracterizado porque el halógeno combinado está presente en una cantidad de 0,1 a 8 % aproximadamente del peso de dicho catalizador.

10           12<sup>o</sup>.- Un procedimiento según el punto 11<sup>o</sup>, caracterizado porque el halógeno combinado comprende fluor en una cantidad de 0,1 a 3 % en peso aproximadamente de dicho catalizador.

15           13<sup>o</sup>.- Un procedimiento según el punto 11<sup>o</sup>, caracterizado porque el halógeno combinado comprende cloro combinado en una cantidad de 0,2 a 8 % aproximadamente en peso de dicho catalizador.

          14<sup>o</sup>.- Un procedimiento según el punto 10<sup>o</sup>, caracterizado porque dicho platino está en una cantidad de 0,01 a 1% en peso aproximadamente de dicho catalizador.

20           15<sup>o</sup>.- Un procedimiento según el punto 10<sup>o</sup>, caracterizado porque dicha puesta en contacto del hidrógeno y de la fracción de gasolina en condiciones de reformación, comprende hacer pasar el hidrógeno y la fracción de gasolina a través de una serie de zonas de reacción que comprenden lechos separados de dicho catalizador, siendo el hidrógeno y la fracción de gasolina calentados a condiciones de reformación de unos 315 a unos 538<sup>o</sup> C. antes de pasar a cada zona de reacción de dicha serie de zonas de reacción.

25           16<sup>o</sup>.- Un procedimiento según el punto 15<sup>o</sup>, caracterizado porque dicha serie de zonas de reacción contiene

260748



lechos separados de dicho catalizador, comprendiendo dicha serie de zonas de reacción por lo menos dos zonas de reacción, proporcionando el catalizador entre dichas dos zonas por lo menos, de manera que cada zona de la serie que sucede a la primera contiene una cantidad igual de catalizador por lo menos a la que hay en la primera zona de la serie y la última zona de la serie contiene una cantidad mayor de catalizador que cada zona precedente.

17<sup>o</sup>.— Un procedimiento según el punto 10<sup>o</sup>, caracterizado porque dicha puesta en contacto del hidrógeno y de la fracción de gasolina en condiciones de reformación comprende hacer pasar el hidrógeno y la fracción de gasolina a través de una serie de tres zonas de reacción que contienen lechos separados de dicho catalizador, siendo calentados el hidrógeno y la fracción de gasolina a condiciones de reformación de unos 315 a unos 538<sup>o</sup> C. antes de su paso a cada zona de reacción de dicha serie de zonas de reacción.

18<sup>o</sup>.— Un procedimiento según el punto 15<sup>o</sup>, caracterizado por mantener la extensión del hidrocracking sustancialmente constante durante toda la operación de reformación, introduciendo H<sub>2</sub>O en las zonas de reacción de dicha serie de zonas después de la primera zona de dicha serie de zonas y regular su presión parcial manteniendo con ello la extensión del hidrocracking sustancialmente constante durante toda la citada operación de reformación.

19<sup>o</sup>.— Un procedimiento según el punto 18<sup>o</sup>, caracterizado por introducir dicho H<sub>2</sub>O en las zonas de reacción en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,25 moles de H<sub>2</sub>O por mol de hidrocarburo.

20<sup>o</sup>.— Un procedimiento según el punto 16<sup>o</sup>, carac-

260748



5 terizado por correlacionar la temperatura de entrada de la fracción de gasolina calentada en cada zona con la cantidad de catalizador de la misma, para obtener una caída de temperatura en dicha última zona que es menor que  $\Delta T/n$  y una caída de temperatura en cada zona precedente de la serie que es mayor que  $\Delta T/4n$ , donde  $\Delta T$  es igual a la suma de las caídas de temperatura en dichas zonas y  $n$  es igual al número de zonas de la serie.

10 21º.- Un procedimiento de producir una gasolina de índice de octano mejorado.

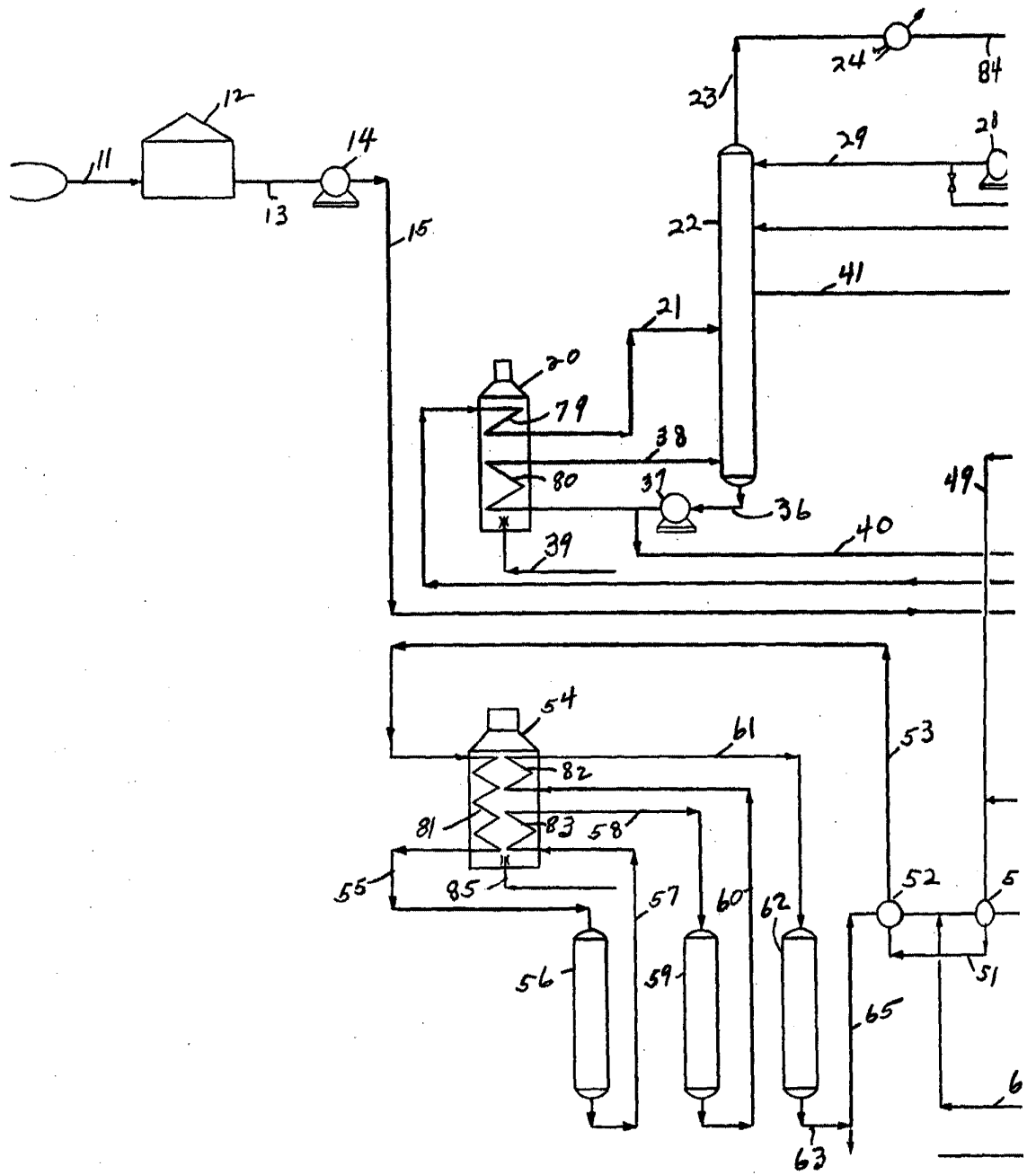
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de 33 hojas escritas por una sola de sus caras.

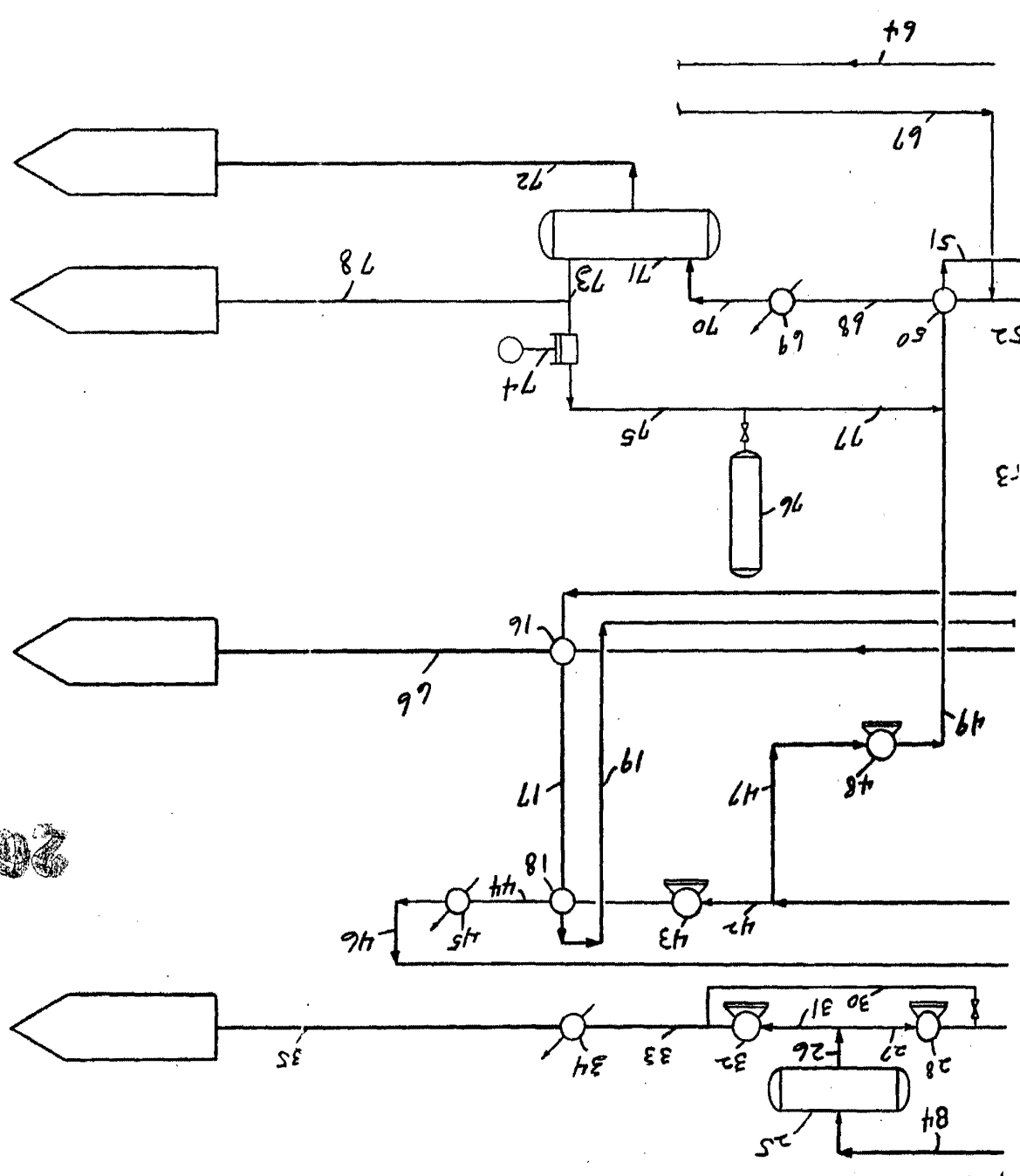
Madrid, - 8 OCT. 1966

P.A.

Alberto de Elvira  
por Poder



RECEIVED  
MAY 19 1948



260748



1948