

344250

**Memoria descriptiva**



**para solicitar** PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

**a nombre de** UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

**entidad / de nacionalidad** norteamericana

**con domicilio en** 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América.

**por:** "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GASOLINA DE  
ALTO INDICE DE OCTANO" (Clase Internacional C10g)



Esta invención se refiere a la producción de gasolina de alto índice de octano con altos rendimientos, a partir de materiales de alimentación hidrocarbonados pesados. Más específicamente, esta invención se refiere al perfeccionamiento de calidad de corrientes de subproductos refractarios (dificilmente craqueados) procedentes de un horno de craqueado catalítico, para producir una corriente intermedia que puede ser convertida en gasolina de superior calidad que la producida directamente a partir del horno de craqueado catalítico. Esta invención se refiere también a la optimización de rendimiento y al aumento de índice de octano conseguido cuando la corriente de subproducto mejorado es convertida en gasolina, empleando el análisis del factor J.

Durante muchos años se ha sabido que las materias primas de alimentación pesadas, tales como el gasoil, gasoil de vacío y gasoil de coquizador, pueden ser craqueadas en presencia de un catalizador de craqueado, para producir hidrocarburos ligeros (gases de  $C_4$  y más ligeros, que son ricos en olefinas) y gasolina de alto índice de octano (de  $C_5$  y superior, hasta compuestos que hierven a temperatura tan elevada como  $221^{\circ}C$  aproximadamente). Además, la mayor parte de los craqueadores catalíticos se hacen trabajar en condiciones tales que a partir de la zona de reacción se produce un aceite pesado. Usualmente, el efluente procedente de la reacción de craqueado se introduce en una columna de fraccionamiento y es separado en sus componentes en la misma. Típicamente, la columna de fraccionamiento tiene una toma o salida de fracción en el lado superior y una toma de fracción en el lado inferior, y se hace traba-

344256



5 jar para separar la gasolina y los hidrocarburos ligeros por la parte superior de la columna, un aceite de ciclo pesado de la toma de fracción de la parte inferior a aproximadamente 288°C, un producto de aceite de lodos por el fondo (colas) a aproximadamente 371°C, y un aceite ligero refractario de la toma de fracción de la parte superior (denominado comúnmente aceite de ciclo ligero) a aproximadamente 227°C. Generalmente, el aceite de ciclo pesado es reciclado a la zona de craqueado catalítico, mientras el  
10 aceite de lodos es clarificado, con lo que puede ser reciclado y sometido a craqueamiento, o recuperado en forma de fueloil. El aceite ligero refractario no es reciclado, generalmente, a la zona de craqueado catalítico, porque no puede ser craqueado más con facilidad. Por tanto, este  
15 aceite de ciclo ligero representa el principal subproducto que reduce el rendimiento. Se ha pensado también en hidrogenar este aceite refractario para mejorar sus características de craqueado (es decir, para hacerle menos refractario). Sin embargo, la técnica anterior no ha sido capaz de comprender la mejora fundamental de convertirlo de un  
20 modo sustancialmente total en gasolina de alta calidad. En la presente invención se muestra un método para llevar a cabo una operación de tratamiento hidrogenante específico, por medio de la cual se hace óptimo el rendimiento y la calidad de la gasolina producida finalmente, por medio del  
25 análisis del factor J. Se ha desarrollado ahora una técnica analítica que permite la identificación y caracterización de varios tipos de compuestos aromáticos en una mezcla de hidrocarburos, y es denominada un análisis del factor J. En esencia, es un análisis espectrométrico de masa en que  
30

344256



se emplea una técnica de bajo voltaje de ionización. La cámara de ionización de un espectrómetro de masas normalizado es mantenida a un potencial de aproximadamente 7 voltios, y se introduce en la misma la mezcla de hidrocarburos vaporizada. Los compuestos más saturados que los aromáticos, tales como las parafinas, tienen un potencial de ionización superior a 10 voltios, y estos compuestos saturados no serán observados en el espectro de masa, ya que no son ionizados. El espectro de masas revela máximos de iones moleculares que corresponden al peso molecular del compuesto aromático, lo que a su vez, permite la caracterización de estos compuestos aromáticos por medio de la fórmula molecular general  $C_n H_{2n-J}$ , en la que J es el factor J. En la tabla siguiente se muestra la relación entre el factor J y el tipo de compuesto aromático.

<u>Número de</u>	<u>factor J</u>	<u>Tipo de hidrocarburo aromático</u>
	6	Alcohol bencenos y benceno
	8	Indanos, tetralinas
20	10	Indenos
	12	Alcohol naftalenos y naftaleno
	14	Acenaftenos, tetrahidroantracenos
	16	Acenaftilenos, dihidroantracenos
	18	Antracenos, fenantrenos.

Utilizando este análisis del factor J para caracterizar las corrientes de material de alimentación y de efluente de la operación de tratamiento hidrogenante de esta invención, se puede tratar óptimamente el aceite refractario, poniendolo en las mejores condiciones para producir una gasolina de alta calidad craqueando catalítica-



mente el residuo. Además, esta invención permite una conversión sustancialmente completa de este aceite refractario en gasolina de alta calidad. Se cree que por medio del procedimiento de esta invención puede ser convertido hasta el 100% de este aceite refractario, y la gasolina producida a partir del mismo es de calidad superior (mayor índice de octano y menor contenido de olefinas) que la gasolina normal craqueada catalíticamente.

Un objeto de esta invención es hacer que el aceite refractario procedente de una zona de craqueado catalítico sea fácilmente susceptible de un craqueado adicional para producir una gasolina de alta calidad.

Es otro objeto de esta invención tratar y craquear aceite refractario, para producir altos rendimientos de gasolina de alta calidad con conversiones de 40 a 80% por paso, y, por medio de pasos sucesivos, convertir de un modo sustancialmente completo el aceite refractario en productos más ligeros, incluyendo una gasolina de alta calidad.

Otro objeto específico de esta invención es someter a un tratamiento hidrogenante aceites refractarios que tienen, como tipo aromático individual principal, uno de J 12, para producir aceites que tienen un compuesto aromático de J 8 como tipo aromático individual principal.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de gasolina de alto índice de octano a partir de un material de alimentación de aceite refractario que tiene un punto de ebullición medio superior al intervalo de ebullición de gasolina, e inferior al intervalo de ebullición del aceite de ciclo

344256



pesado, y que contiene al menos 45 por ciento en volumen de compuestos aromáticos, del que el tipo aromático individual principal es de J 12, procedimiento caracterizado por:

- 5 a) someter a un tratamiento hidrogenante un aceite, en presencia de un catalizador de tratamiento hidrogenante resistente al azufre, a una presión manométrica en el intervalo de aproximadamente 27,2 a aproximadamente 136 atmósferas manométricas y a una temperatura en el intervalo de
- 10 desde aproximadamente 260° hasta aproximadamente 454°C, en una zona de tratamiento hidrogenante;
- 15 b) recuperar el producto sometido a tratamiento hidrogenante resultante, que es normalmente líquido, y que contiene al menos 40 por ciento en volumen de compuestos aromáticos, de los que el tipo de aromáticos individual principal es de J 8;
- 20 c) someter a un craqueado al menos una parte de dicho producto sometido a tratamiento hidrogenante, en presencia de un catalizador de craqueado;
- 25 d) recuperar, a partir del producto craqueado resultante, una gasolina que tiene un índice de octano neto F-1 de al menos 95, y que contiene al menos 45 por ciento en volumen de compuestos aromáticos, cuyo tipo de aromático individual principal es de J 6, y
- 30 e) recuperar separadamente, a partir del producto craqueado, un segundo aceite refractario que tiene un punto medio de ebullición superior al intervalo de ebullición de la gasolina, y que con

344256



tiene como componente individual principal, un tipo de compuesto aromático de J 12.

En una de sus relaciones, esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de una primera gasolina de alto índice de octano y una segunda gasolina de alto índice de octano, siendo el índice de octano neto P-1 de la segunda gasolina al menos tres unidades superior al de la primera gasolina, craqueando catalíticamente en primer lugar un material de alimentación fresco de gasoil, y un aceite de ciclo pesado, definido más adelante en la Memoria, en una primera zona de craqueado catalítico que contiene un catalizador de craqueado, y retirar un producto craqueado de dicha zona. Del producto craqueado se recuperan la primera gasolina de alto índice de octano y un aceite de ciclo pesado, y este aceite de ciclo pesado se hace volver a la primera zona de craqueado catalítico. A partir de dicho producto craqueado se recupera también un primer aceite refractario, que tiene un punto medio de ebullición superior al punto medio de ebullición de la primera gasolina e inferior al punto medio de ebullición del aceite de ciclo pesado, y que es rico en compuestos aromáticos, siendo de J 12 el principal tipo individual de compuesto aromático. El primer aceite refractario es combinado después con un segundo aceite refractario, que se define más adelante en la Memoria, y la corriente combinada es sometida después a un tratamiento hidrogenante con un catalizador de tratamiento hidrogenante resistente al azufre, en presencia de hidrógeno y en condiciones de tratamiento hidrogenante, para convertir una parte principal de los compuestos aromáticos de dicha corriente en un producto some-

344256



tido a tratamiento hidrogenante, que tiene uno de J 8 como tipo individual principal de compuesto aromático. Al menos una parte de este producto sometido a tratamiento hidrogenante es craqueado después en una segunda zona de craqueado catalítico, mantenida en condiciones de craqueado catalítico y que contiene un catalizador de craqueamiento. La segunda gasolina de alto índice de octano antes mencionada en la Memoria, que tiene, como tipo individual principal de compuesto aromático, uno de J 6, y el segundo aceite refractario cuyo tipo de compuesto aromático individual principal es de J 12, y que hierve por encima del punto medio de ebullición de la segunda gasolina, son recuperados a partir del efluente de dicha segunda zona de craqueado. El segundo aceite refractario es reciclado después a la zona de tratamiento hidrogenante, como se ha especificado anteriormente en la Memoria.

En otra realización, esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de gasolina de alto índice de octano por craqueado catalítico de un gasoil fresco (de nueva aportación) de alimentación, un aceite de ciclo pesado, y un producto sometido a tratamiento hidrogenante tal como se define más adelante en la Memoria, en una zona de craqueado catalítico, para producir un producto craqueado. A partir de este producto craqueado son recuperados después una gasolina de alto índice de octano, un aceite de ciclo pesado y un aceite refractario que tiene un punto medio de ebullición superior al punto medio de ebullición de la gasolina e inferior al punto medio de ebullición del aceite de ciclo pesado, y que es rico en compuestos aromáticos, de los que el tipo de aromático indivi-

344256



dual principal es de J 12. El aceite de ciclo pesado se hace volver al horno de craqueado catalítico, y el aceite refractario es sometido a un tratamiento hidrogenante, para convertir una aprte principal de los compuestos aromáticos en un producto sometido a tratamiento hidrogenante, que tiene un tipo de compuesto aromático principal de J 8. Una parte al menos de este producto sometido a tratamiento hidrogenante se hace volver a las zonas de craqueado catalítico, tal como se ha especificado anteriormente en la Memoria.

En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo esquemático de una realización preferida de la presente invención, enla que se emplean zonas independientes de craqueado catalítico y separadores independientes, como se ha descrito anteriormente.

En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo esquemático de una segunda realización preferida de la presente invención, en la que se emplea una zona común de craqueado catalítico y un separador común, como ha sido descrito anteriormente.

Como se muestra en la figura 1, un material de alimentación de gasoil es introducido en una primera zona 2 de craqueado catalítico, a través de la conducción 1. Aunque esta zona se muestra en forma de una caja, para los expertos en la técnica de craqueado catalítico será evidente que en la figura se utilizan los esquemas de tratamiento usados comúnmente. Por ejemplo, un tipo corriente de horno de craqueado catalítico es el craquizador catalítico de lecho fluído, en el que se mezcla catalizador regenerado caliente con material de alimentación fresco, y la mezcla



es llevada a un recipiente de reacción que contiene un le-  
cho de catalizador fluidizado denso. El material de ali-  
mentación fresco reacciona bajo la influencia del cataliza-  
dor, produciendo una amplia variedad de productos que com-  
5 prenden hidrocarburos ligeros, gasolina, aceite refractario  
aceite de ciclo pesado, aceites de lodos y coque. General-  
mente, el coque se forma sobre las partículas de cataliza-  
dor flúido. El catalizador es separado de los reaccionan-  
tes por medios tales como la sedimentación o la separación  
10 centrífuga, y después los productos de reacción son retira-  
dos del recipiente de reacción. El catalizador que contie-  
ne coque es retirado del recipiente de reacción por medio  
de un separador en el que se pone en contacto con vapor de  
agua para separar una parte del aceite arrastrado. El va-  
15 por de agua y el aceite arrastrado se hacen volver al reci-  
piente de reacción, y el catalizador separado es introduci-  
do en un regenerador. Una corriente de gas que contiene  
oxígeno es introducida en el regenerador, y, como las tem-  
peraturas son suficientemente altas, una parte del coque  
20 es separado del catalizador por combustión, regenerando así  
el catalizador. El catalizador regenerado es separado del  
regenerador, y es puesto en contacto con nuevo material de  
alimentación hidrocarbonado, para repetir el procedimiento  
que se acaba de explicar. Ha de entenderse, naturalmente,  
25 que existen numerosas variaciones en el procedimiento bási-  
co de craqueado catalítico, que son obvias para los exper-  
tos en la técnica. Hay un gran número de catalizadores ade-  
cuados para su empleo en la operación de craqueado catalí-  
tico, tales como los de sílice-alúmina, sílice-magnesia,  
30 sílice-circonia, caolin activado por ácidos, catalizadores  
cristalinos, incluyendo faujasita dispersa en una matriz

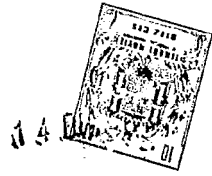


inorgánica que contiene sílice, y catalizadores que contienen mordenita. Los catalizadores preferidos son los catalizadores amorfos de sílice-alúmina que tienen concentraciones de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de alúmina, y de 90 hasta aproximadamente 60 por ciento en peso de sílice.

Las condiciones de trabajo típicas del craqueado catalítico comprenden temperaturas del dispositivo de reacción de desde aproximadamente 427°C hasta aproximadamente 566°C, temperaturas del regenerador de desde aproximadamente 538°C hasta aproximadamente 704°C, presiones de desde aproximadamente 0 atmósferas manométricas (atm. man.) hasta aproximadamente 3,4 atm, man., relaciones en peso de aceite a catalizador de desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 10,0, y relaciones de alimentación o carga combinadas (relaciones de material fresco de alimentación + aceite de ciclo pesado/material fresco de alimentación) de desde aproximadamente 1,1 hasta aproximadamente 2,0. Estas variables pueden ser ajustadas para amntener conversiones en gasolina, por paso, de desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 70%, y, en algunos casos, hasta aproximadamente 80,0%.

Los productos de reacción procedentes de la zona 2 de craqueado catalítico son descargados a través de la conducción 3, e introducidos en el separador 4. Comúnmente, el separador es una columna de fraccionamiento, en la que los productos son separados según sus puntos de ebullición. Normalmente, por la parte superior de la columna se separa una corriente de hidrocarburos ligeros (mostrada por la línea 8), y es enviada a una unidad de concentración

344256



de gases, que no se muestra, se recupera una fracción de gasolina (mostrada en la conducción 7), se recupera una fracción lateral de aceite refractario (mostrada en la conducción 9), se recupera una fracción lateral de aceite de ciclo pesado, o colas (se muestra en la conducción 5). En algunos casos se retiran de la unidad unas colas pesadas, denominadas aceite de lodos, (que se muestran en la conducción 6) y en la unidad puede ser clarificada para separar las partículas de catalizador, y o bien puede ser reciclada a la zona 2, o utilizada como fueloil.

El aceite refractario de la conducción 9 es mezclado con el segundo aceite refractario, que circula en la conducción 10 procedente de una fuente que se describe más adelante y se hace pasar al dispositivo de tratamiento hidrogenante 12 a través de la conducción 11. El hidrogeno requerido es introducido en el aparato de tratamiento hidrogenante 12 a través de la conducción 13. La operación de tratamiento hidrogenante puede ser llevada a cabo por cualquier método conocido por los expertos en la técnica del tratamiento hidrogenante. Preferiblemente, el catalizador de tratamiento hidrogenante está contenido, en forma de lecho fijo, en el interior de una zona de reacción. El material que se encuentra en la conducción 11 es mezclado con hidrógeno fresco (procedente de la conducción 13) y gas de recicló procedente de una fuente que se describe más adelante en la Memoria, es calentado y hecho pasar una vez a través del lecho fijo de catalizador. De la zona de reacción se descarga un efluente, que es enfriado e introducido en un separador. El efluente es separado en un producto sometido a tratamiento hidrogenante que es normal-

344256



mente líquido, y una corriente normalmente gaseosa. La corriente normalmente gaseosa es descargada del separador por medio de un compresor de reciclo, y se hace volver a la entrada de la zona de reacción. Si se desea, una parte de la corriente gaseosa puede ser llevada a la atmósfera para mantener la pureza del hidrógeno, aunque generalmente esto no es necesario. La corriente de producto normalmente líquido puede ser evaporada instantáneamente o sometida a separación para eliminar los gases disueltos tales como el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno, aunque esta operación puede omitirse si se desea.

Preferiblemente, el catalizador de tratamiento hidrógenante es resistente al azufre, es decir, posee actividad de hidrogenación en presencia de compuestos de azufre. Un catalizador preferible comprende un soporte de sílice-alúmina que tiene al menos un metal o compuesto metálico del Grupo VI de la Tabla periódica, y un metal o compuesto metálico del Grupo VIII de la tabla periódica. Son especialmente preferibles los catalizadores que contienen wolframio y/o molibdeno, juntamente con níquel y/o cobalto sobre soportes de sílice-alúmina.

También son adecuadas otros soportes, tales como la alúmina, sílice-circonia, sílice-magnesia, faujasita, mordenita, una matriz de óxido inorgánico que contiene al menos un alúminosilicato cristalino. Además de los explicados anteriormente en la Memoria, también son adecuados otros metales, como por ejemplo los metales nobles tales como el platino o el paladio. Estos últimos catalizadores son generalmente satisfactorios sin la presencia de un metal del Grupo VI.

344250



Las condiciones de tratamiento hidrogenante em-  
pleadas en el dispositivo de tratamiento hidrogenante 12,  
tales como la temperatura, presión, velocidad espacial ho-  
raria de líquido (LHSV), y relación de hidrógeno a aceite  
5 son ajustadas para convertir selectivamente los aceites  
refractarios en un producto que tiene como tipo individual  
principal de hidrocarburos aromático, uno de J 8, tal como  
se ha definido anteriormente. Se ha comprobado ahora que  
estos aceites refractarios tienen, como tipo individual  
10 principal de compuesto aromático, hidrocarburos de J 12.  
Por lo tanto, las anteriores variables del procedimiento  
de tratamiento hidrogenante son controladas para hacer má-  
xima la conversión de J 12 en J 8. Generalmente, es pre-  
ferible mantener constantes la presión, la LHSV y la rela-  
15 ción de hidrógeno a aceite, y variar la temperatura, para  
hacer máxima esta conversión. La elección inicial de todas  
estas variables depende en gran medida del material de ali-  
mentación. Son intervalos adecuados de presión desde apro-  
ximadamente 27,2 hasta aproximadamente 136 atmósferas mano-  
20 métricas, siendo preferible de 40,8 hasta 61,2 atm. man.  
Es adecuada una LHSV de desde aproximadamente 0,5 hasta a-  
proximadamente 20, siendo preferible de 3 hasta 10. Son  
relaciones molares adecuadas de hidrógeno a aceite las com-  
prendidas entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 20:1  
25 siendo preferible de 5:1 a 15:1. Cuando son seleccionadas  
estas condiciones, la temperatura se ajusta para hacer má-  
xima la conversión de J 12 en J8. Para la mayoría de las  
fracciones de petróleo, son preferibles las temperaturas  
en el intervalo de desde aproximadamente 260°C hasta apro-  
30 ximadamente 454°C. El método preferible para establecer

344256



El método preferible para establecer las condiciones adecuadas de trabajo es seleccionar las variables independientes (tales como la presión y las relaciones de alimentación) llevar a cabo una análisis del factor J de las corrientes

5 que circulan en las conducciones 11 y 15, y ajustar la temperatura para conseguir la máxima conversión de J 12 en J 8. Si las condiciones de tratamiento hidrogenante son demasiado severas, los compuestos del tipo de J 12, serán, o bien convertidos en tipos de J 6, o los compuestos aromáticos se saturarán. Ambos resultados tienen el efecto indeseable de aumentar el consumo de hidrógeno y de reducir el índice de octano de la gasolina cuando el aceite sometido a tratamiento hidrogenante es craqueado catalíticamente.

10 Si las condiciones de tratamiento hidrogenante no son bastante enérgicas, habrá poca reducción de la naturaleza refractaria de este aceite. Cuando es sometido adecuadamente a un tratamiento hidrogenante, este material es craqueado catalíticamente con facilidad, produciendo gasolina de alta calidad con conversiones del 100% sustancialmente. El producto sometido a tratamiento hidrogenante, normalmente líquido, es introducido en una segunda zona 14 de craqueado catalítico, a través de la conducción 15. La zona 14 de craqueado puede ser una parte de la zona 2 de craqueado, puede formar un todo con la zona 2, o puede ser una unidad

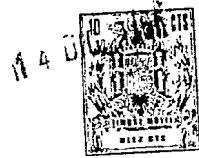
15 de tratamiento completamente independiente. Una corriente independiente de catalizador de craqueado regenerado puede ser mezclada, por ejemplo, con el aceite sometido a tratamiento hidrogenante, y ser transportada al mismo recipiente de reacción que el utilizado para la zona 2 de craqueado.

20 Como una parte principal de la reacción tiene lugar en la

25

30

344256



conducción de transferencia situada entre el punto en que se mezclan el catalizador regenerado y el aceite sometido a tratamiento hidrogenante y el recipiente de reacción, esta disposición permite que la zona 14 trabaje como parte de la zona 2, con un equipo común de separación y un regenerador común. La zona 14 de craqueado puede formar un todo con la zona 2 mezclando catalizador regenerado con el aceite sometido a tratamiento hidrogenante, e introduciendo esta mezcla en un recipiente de reacción distinto. En este caso la zona 14 y la zona 2 tienen un regenerador común, pero recipientes de reacción independientes, y, si se desea, equipo independiente de separación. Naturalmente, la zona 14 puede ser totalmente independiente de la zona 2 con su propio dispositivo de reacción, fraccionador regenerador, catalizador, y equipo de separación. Las condiciones de craqueado empleadas en la zona 14 son similares a las empleadas en la zona 2, aunque en algunos casos puede ser preferible variar las condiciones, a causa de las diferencias en los materiales de alimentación entre la zona 2 y la zona 14, con el fin de optimizar cada operación de craqueado. Los productos de reacción de la zona 14 son descargados a través de la conducción 17, e introducidos en el separador 16. El separador 16, usualmente una columna de fraccionamiento, se emplea para separar los productos de reacción en una fracción de hidrocarburos ligeros en la conducción 18 (usualmente enviada a una unidad de concentración de gases que no se muestra), una segunda corriente de gasolina de alto índice de octano en la conducción 19, y el segundo aceite refractario a que se ha aludido anteriormente, en la conducción 10. Como resultado de los



efectos combinados de las zonas 12 y 14 se obtienen varios resultados inesperados. La gasolina de la conducción 19 es de superior calidad que la gasolina de la conducción 7. Se ha comprobado que esta segunda gasolina de la conducción 19 es, al menos, 3 unidades de índice de octano neto superior a la primera gasolina (en la conducción 7). Además la segunda gasolina es de inferior contenido de olefinas que la primera gasolina en un margen sustancial, que mejora su susceptibilidad para el plomo, y contribuye a obtener un combustible más limpio. Por otro lado, el índice de octano neto absoluto de la segunda gasolina puede ser suficientemente alto para eliminar la necesidad de añadir plomo para aumentar el índice de octano. En esta segunda gasolina se producen índices de octano netos F-1 de desde aproximadamente 95 hasta aproximadamente 100. El análisis del factor J de esta segunda gasolina revela que el tipo individual principal de compuesto aromático presente en la misma es de J 6, haciendola un combustible para motores preferible. Se muestra otro resultado inesperado por examen del aceite no convertido que circula en la conducción 10. Un análisis del factor J indica que el tipo individual principal de compuesto aromático presente en este aceite no convertido es de J 12. Esto significa que en la zona 14 se ha convertido el material sometido a tratamiento hidrogenante de la conducción 15, que hierve por encima del intervalo de la gasolina y cuyo tipo individual principal de compuesto aromático es de J 8, en una gasolina cuyo tipo individual principal de compuesto aromático es J 6, y un material que hierve por encima del intervalo de gasolina y cuyo tipo de compuesto aromático individual principal



es J 12. Por esta razón, el material no convertido de la  
conducción 10 es adecuado para ser reciclado a la operación  
de tratamiento hidrogenante, ya que un análisis del factor  
J similar al del primer aceite refractario de la conducción  
5 9. Por lo tanto, todo este material no convertido puede  
ser reciclado de nuevo a la zona 12 y a la zona 14, permi-  
tiendo así su reciclado hasta el agotamiento. Esto signi-  
fica que el 100% del material de la conducción 9 será final-  
mente convertido, con conversiones de desde aproximadamen-  
10 te 40 hasta aproximadamente 80% por paso. lo que, natural-  
mente, hace máxima la producción de gasolina en la conduc-  
ción 19. Sin embargo, si se desea, una parte del material  
no convertido de la conducción 10 puede ser descargado a  
través de la conducción 40 abriendo la válvula 39, una par-  
15 te del material de la conducción 11 puede ser descargado a  
través de la conducción 36 abriendo la válvula 35, o una  
parte del material de la conducción 15 puede ser descarga-  
do a través de la conducción 38 abriendo la válvula 37.  
Puede ponerse en práctica una o más de estas descargas al-  
20 ternativas, si se desea, para recuperar un combustible más  
pesado que la gasolina.

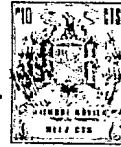
Por tanto, el procedimiento de la presente inven-  
ción permite la conversión de materiales de alimentación  
de gasoils en gasolina y materiales más ligeros, en propor-  
25 ciones de 90% o mayores. Realmente, por medio del procedi-  
miento de la presente invención son posibles conversiones  
de hasta el 100%, siempre que el aceite de lodos sea tam-  
bién craqueado. Además, los hidrocarburos ligeros de las  
conducciones 8 y 18 son ricos en olefinas, que pueden ser  
30 utilizadas para alcohilar parafinas para producir isopara-



finas de alto índice de octano, que a su vez pueden ser  
añadidas a la producción total de gasolina. Cuando esto  
se lleva a cabo, el procedimiento de la presente invención  
juntamente con la alcoholación, produce un combustible pa-  
5 para motores de alto índice de octano muy deseable, que tie-  
ne como principales componentes compuestos aromáticos de  
alcohol-benceno e isoparafinas.

El procedimiento de la presente invención posee  
una ventaja sustancial con respecto a otros procedimientos  
10 de craqueado hidrogenante, ya que el butano producido por  
las zonas de craqueado de la presente invención es menor  
que la cantidad total requerida para la alcoholación de  
las olefinas de  $C_3$  y  $C_4$  de los productos, y para satisfa-  
cer el requerimiento de la presión de vapor de la gasolina  
15 mientras que uno de los problemas principales del craquea-  
do hidrogenante es la producción excesiva de butano. En  
otras palabras, la industria de refino que emplea el proce-  
dimiento de la presente invención puede comprar butano de  
bajo precio y vender gasolina de alto precio. Además, las  
20 operaciones de craqueado catalítico y las operaciones de  
tratamiento hidrogenante son llevadas a cabo a presiones  
relativamente bajas, haciendo mínimos de este modo la in-  
versión de capital y los problemas de funcionamiento. Se  
considera que la conversión de un gasoil típico por medio  
25 del procedimiento de esta invención, acompañado por la al-  
coholación de las olefinas, y adquiriendo butano suficien-  
te para satisfacer los requerimientos de la alcoholación y  
de la presión de vapor, da como resultado rendimientos de  
gasolina de hasta 8 ó 9% superiores a los obtenidos por  
30 craqueado hidrogenante y reformado hasta el mismo índice

1 a DIC.



de octano.

En la figura 2 se muestra una realización alternativa preferible de la presente invención, que tiene una zona de craqueado común y un separador común. Gasoil fresco que circula en la conducción 21, gas de ciclo pesado procedente de una fuente que se describe más adelante, situada en la conducción 27, y aceite sometido a tratamiento hidrogenante procedente de una fuente que se describe más adelante en la conducción 32, se introducen en la zona 22 de craqueado catalítico, mantenida en condiciones de craqueado catalítico, y que contiene un catalizador de craqueado. La zona 22 de craqueado puede ser cualquier tipo de procedimiento de craqueado conocido por los expertos en la técnica del craqueado catalítico, tal como ha sido explicada anteriormente con respecto a la zona 2. Los productos de reacción procedentes de la zona 22 son descargados a través de la conducción 23, en el separador 24. En el separador 24, usualmente una columna de fraccionamiento, se separan los productos de reacción en una fracción de hidrocarburos ligeros, que es enviada a un procedimiento de concentración de gases (no mostrado) por medio de la conducción 26, una gasolina que es recuperada a partir de la conducción 25, un aceite refractario en la conducción 29, un aceite de ciclo pesado en la conducción 27, y en algunos casos un aceite de lodos en la conducción 28. El aceite de ciclo pesado es hecho volver, a través de la conducción 27, a la zona 22 de craqueado, como se ha explicado anteriormente. El aceite de lodos es clarificado y puede ser recuperado en forma de un aceite combustible (fuel oil), ó ser reciclado a la zona 22 de craqueado. El aceite

344256



refractario que circula en la conducción 29 es introducido en el dispositivo 30 de tratamiento hidrogenante, juntamente con hidrógeno fresco que circula en la conducción 31. El dispositivo 30 de tratamiento hidrogenante contiene un catalizador de tratamiento hidrogenante resistente al azufre en una zona de reacción mantenida en condiciones de tratamiento hidrogenante. El dispositivo 30 de tratamiento hidrogenante se hace trabajar como se ha explicado anteriormente en relación con el dispositivo de hidrogenación 12, para convertir el aceite de la conducción 29, que tiene un compuesto aromático de J 12 como tipo principal, en un aceite sometido a hidrogenación en la conducción 32, que tiene un compuesto aromático de J 8 como tipo principal. El aceite sometido a tratamiento hidrogenante se hace volver por la conducción 32 a la zona 22 de craqueado. Es preferible calentar y vaporizar este aceite sometido a tratamiento hidrogenante en el calentador 43, antes de poner en contacto dicho aceite sometido a tratamiento hidrogenante con el catalizador de craqueado regenerado. Se observará que la única corriente de gasolina producida en esta realización circula en la conducción 25, que por tanto es una mezcla de gasolina craqueada catalíticamente normal y la gasolina de superior calidad derivada del aceite sometido a tratamiento hidrogenante. Si la industria de refino tiene mercado para esta gasolina de calidad superior, sería preferible utilizar una zona separada de craqueado catalítico e instalaciones de separación. Si se desea, también puede descargarse un aceite combustible (fueloil) ligero a través de la conducción 42 abriendo la válvula 41.

Es difícil caracterizar el límite entre el aceite



refractario y la gasolina y el aceite de ciclo pesado por medio de las características físicas comúnmente observadas, ya que los puntos de separación pueden variar según el material de alimentación, características de trabajo y rendimientos deseados. En algunos casos, el punto final de ebullición del aceite refractario varía desde aproximadamente 228°C o menos hasta incluso 399°C o más. La forma preferida de caracterizar el aceite refractario y el aceite de ciclo pesado es el punto a partir del que se origina cada uno de ellos. Tal como se considera en la Memoria, el aceite de ciclo pesado es el material descargado de la salida o toma inferior de la fracción lateral en el fraccionador del producto de la unidad de craqueado, manteniéndose dicha salida a aproximadamente 288°C. La gasolina procedente del horno de craqueado catalítico puede ser caracterizada por el intervalo de puntos de ebullición o por el punto final, encontrándose generalmente el punto final en el intervalo de desde 177°C hasta aproximadamente 232°C, y típicamente es de aproximadamente 221°C. Por tanto, el aceite refractario ligero es el material que hierve entre la gasolina y el aceite de ciclo pesado. El aceite refractario ligero se deriva de una toma superior de fracción lateral de la columna de fraccionamiento del producto, manteniéndose dicha toma o salida a aproximadamente 227°C. Estas temperaturas del orificio de toma de la fracción lateral son para presiones de la columna de fraccionamiento de aproximadamente 0,68 a 1,02 atm. man. y si la presión está fuera de este intervalo, las temperaturas han de ser variadas, naturalmente.

Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar



trar más el procedimiento de la presente invención.

EJEMPLO I

Un material de alimentación de gasoil fué tratado en un horno de craqueado catalítico convencional empleando un regenerador, un recipiente de reacción por encima del regenerador, un conducto de catalizador regenerado procedente del regenerador, un tubo ascendente conectado al recipiente de reacción al que entra el material de alimentación hidrocarbonado, y un separador para separar los materiales hidrocarbonados del catalizador que circula desde el recipiente de reacción al regenerador. El recipiente de reacción se mantuvo a 507°C, dando como resultado una conversión de material de alimentación fresco y aceite de ciclo pesado reciclado de 55%. Esto dió como resultado un rendimiento de coque de aproximadamente 9% en peso, una gasolina craqueada catalíticamente de aproximadamente 34,5% en volumen, y un rendimiento de olefinas de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> de aproximadamente 9,7% en volumen. La gasolina craqueada tenía un índice de octano neto F-1 de aproximadamente 93, y contenía aproximadamente 30% en volumen de compuestos aromáticos y aproximadamente 30% en volumen de olefinas. Las olefinas de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> fueron alcohiladas con isobutano en una zona de alcohilación independiente, para producir un rendimiento de gasolina alcohilada de aproximadamente 17% en volumen (basado en el material de alimentación fresco introducido en el horno de craqueado catalítico). Por lo tanto, el rendimiento total de gasolina fué de 51,5% en volumen (34,5 + 17,0), de una conversión de 55%, lo que significa que la eficiencia, medida por el tanto por ciento de la conversión que produjo gasolina, era de 93,6% (es decir, 55,5/55)



Además, en el ejemplo anteriormente descrito se produjo un aceite refractario que contenía aproximadamente 57,6% de compuestos aromáticos. Se llevó a cabo un análisis del factor J de este aceite refractario, que reveló la siguiente composición:

	<u>Número del factor J</u>	<u>% en volumen</u>
	J 6	27,9
	J 8	15,2
	J 10	3,3
10	J 12	40,8
	J 14	6,3
	J 16	2,6
	J 18	3,9

Se cree que el número real de J 6 era inferior y el número real de J 12 era superior a estos números, a causa de la interferencia en el análisis causada por las moléculas que contienen azufre. Cuando este aceite refractario fué sometido a una operación independiente de craqueo catalítico a una temperatura de 510°C, la conversión fué de solamente 38%. Los rendimientos muestran que se produjo 7,5% en peso de coque, 20,1% en volumen de gasolina, y un rendimiento de olefinas de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> de aproximadamente 5,0. La alcoholación de estas olefinas con isobutano dió como resultado un rendimiento de alcoholado de 8,8% en volumen. El rendimiento total de gasolina, incluyendo el alcoholado, fué de 28,9% en volumen, lo que indicaba una eficiencia de 76,1%. La gasolina craqueada catalíticamente dió una concentración de olefinas de aproximadamente 13% en volumen.

El mismo aceite refractario fué sometido a un

344256



tratamiento hidrogenante controlado a una presión de 54,4 atm. man., una LHSV de 2, una velocidad de circulación de hidrógeno de 0,534 metros cúbicos en condiciones normales por litro (SCML) y una temperatura de 399°C, con un catalizador que contenía níquel y molibdeno. El aceite sometido a tratamiento hidrogenante contenía aproximadamente 55,8% de compuestos aromáticos, y tenía el siguiente análisis del factor J:

	<u>Número de factor J</u>	<u>% en volumen</u>
10	J 6	14,4
	J 8	70,9
	J 10	5,1
	J 12	4,9
	J 14	3,4
15	J 16	1,0
	J 18	0,3

Así pues, puede observarse fácilmente que la operación de tratamiento hidrogenante había convertido un aceite que tenía un J 12 como componente aromático principal en un aceite sometido a tratamiento hidrogenante cuyo principal componente aromático era de J 8. Los compuestos de azufre fueron también eliminados sustancialmente, y por lo tanto el análisis del factor J es sustancialmente exacto. Este aceite sometido a tratamiento hidrogenante fué sometido a una operación independiente de craqueado catalítico a una temperatura de 496°C, lo que dió como resultado una conversión de aproximadamente 55%. Los rendimientos de esta operación muestran que se produjo 3,1% en peso de coque, 40,0% en volumen de gasolina, y un rendimiento de olefinas de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> de 7,2% en volumen. La alcoholación de

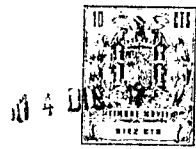


las olefinas con isobutano dió como resultado un rendimiento de gasolina alcoholada de aproximadamente 12,7% en volumen. El rendimiento total de gasolina, incluyendo el alcoholado, fué de 52,7% en volumen, lo que indicaba una eficiencia de 95,8%. La gasolina craqueada catalíticamente contenía aproximadamente 60% en volumen de compuestos aromáticos y solamente 3% en volumen de olefinas, y tenía un índice de octano neto F-1 de 97. Se llevó a cabo un análisis del factor J de la gasolina craqueada catalíticamente, y dió el siguiente resultado:

	<u>Número del factor J</u>	<u>% en volumen</u>
	J 6	78,7
	J 8	13,0
	J 10	1,1
15	J 12	7,1
	J 14	0,1
	J 16	0,1

y ninguna cantidad detectable de J 18. A continuación se tabula una comparación de la gasolina producida por medio del craqueado catalítico del aceite refractario sometido a tratamiento hidrogenante con la gasolina normal craqueada catalíticamente.

344256



	Gasolina de gasoil	Gasolina de aceite refractario sometido a tratamiento hidrogenante	
5	Indice de octano neto F-1	93	97
	Contenido de olefinas, %	30	3
	Contenido de comp. aromáticos, %	30	60
	Rendimiento de gasolina incluyendo el alcoholado	51,5	52,7
	Eficiencia, en forma de % de la convers.	93,6	95,8
10	Producción de coque, % en peso	9,0	3,1
	Requerimiento de temperatura a una conversión del 55%	507°C	496°C

15 Todas estas comparaciones muestran claramente un aumento sustancial en la calidad del producto, rendimiento del producto y un perfeccionamiento en el trabajo del procedimiento, utilizando el procedimiento de la presente invención. La comparación de los resultados del craqueado catalítico del aceite refractario no sometido a tratamiento hidrogenante y del aceite sometido a tratamiento hidrogenante, muestra que la gasolina producida a partir de éste último

20 aceite era de mejor calidad (contenía 10% menos de olefinas) y dió como resultado una operación que permitía un elevado rendimiento de gasolina y alta eficiencia.

25 El material no convertido procedente del craqueado catalítico del aceite sometido a tratamiento hidrogenante que contenía aproximadamente 60% en volumen de compuestos aromáticos, fué sometido a un análisis del factor J, dando el siguiente resultado:

30

344256



194 D.C.

	<u>Número del factor J</u>	<u>% en volumen</u>
	J 6	6,4
	J 8	19,9
	J 10	2,7
5	J 12	58,4
	J 14	6,8
	J 16	2,7
	J 18	3,7

Se observará que este material es muy similar al aceite refractario original, lo que significa que el reciclado de este material al dispositivo de tratamiento hidrogenante, seguido de su craqueado catalítico, convertirá fácilmente este material en gasolina, con aproximadamente el mismo grado de conversión que el del aceite refractario. Ha de hacerse resaltar también que el craqueado catalítico del aceite sometido a tratamiento hidrogenante da como resultado una gasolina rica en J 6 y un material no convertido rico en J 12. En otras palabras, la operación de craqueado catalítico ha dado compuestos de J 12, así como compuestos de J 6, a partir de compuestos de J 8, un resultado de lo más inesperado.

#### EJEMPLO II

Se emplea sustancialmente el equipo que se muestra en la figura 2, siendo enviados los hidrocarburos ligeros a una unidad de concentración de gases, y finalmente a una unidad de alcoholación. La zona 22 de craqueado se hace trabajar a una conversión de aproximadamente 55%, y del procedimiento se descarga un 5% de aceite de lodos. La gasolina de alcoholado es combinada con la gasolina cra-

344256



queada catalíticamente, para producir un rendimiento global de gasolina (a una presión de vapor de 0,68 atm. man.) de más de aproximadamente 90% en volumen, con un índice de octano neto F-1 de más de aproximadamente 95. El dispositivo de tratamiento hidrogenante es mantenido en las condiciones necesarias para hacer máxima la conversión de los J 12 en la conducción 29 en J 8 en la conducción 32. El calentador 43 se emplea para vaporizar el aceite sometido a tratamiento hidrogenante reciclado antes de que el aceite se haga volver a la zona 22. Este procedimiento trabaja de modo estable durante largos períodos de tiempo, sin pérdida alguna en el rendimiento o la calidad de la gasolina.

Para la producción de alta calidad por el procedimiento de esta invención, es preferible que el aceite refractario derivado de una zona de craqueado catalítico contenga al menos 45% en volumen de compuestos aromáticos siendo de J 12 su principal tipo individual de compuesto aromático. La operación de tratamiento hidrogenante se lleva a cabo preferiblemente con dicho aceite refractario, para dar un producto que tiene al menos 40% en volumen de compuestos aromáticos, siendo de J 8 su principal tipo individual de compuesto aromático. Al ser craqueado, ésta da como resultado la producción de una gasolina que tiene al menos aproximadamente 45% de compuestos aromáticos y un índice de octano neto F-1 de aproximadamente 95.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 22 de Agosto de 1966, bajo el número 574.214, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

344256

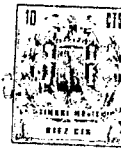


N O T A

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

10 1.- Un procedimiento para la producción de gasolina  
de alto índice de octano a partir de un material de  
alimentación de aceite refractario difícilmente craqueable  
que tiene un punto medio de ebullición superior al intervalo  
de ebullición de gasolina e inferior al intervalo de  
ebullición del aceite de ciclo pesado, y que contiene al  
15 menos 45 por ciento en volumen de compuestos aromáticos,  
de los que el tipo individual principal de compuesto aromático  
es de J 12, caracterizado por: a) someter a tratamiento hidrogenante  
dicho aceite refractario, en presencia de un catalizador de  
tratamiento hidrogenante resistente al azufre,  
20 a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 27,2  
a aproximadamente 136 atmósferas, manométricas, y a una temperatura  
en el intervalo de desde aproximadamente 260 hasta  
aproximadamente 454°C, en una zona de tratamiento hidrogenante;  
b) recuperar el producto sometido a tratamiento hidrogenante  
resultante, normalmente líquido, que contiene al  
25 menos 40 por ciento en volumen de compuestos aromáticos,  
de los que el tipo de aromáticos individual principal es de J  
8; c) craquear al menos una parte de dicho producto sometido  
a tratamiento hidrogenante en presencia de un catalizador  
de craqueado; d) recuperar, a partir del producto craqueado  
resultante, una gasolina que tiene un índice de octano  
30 neto F-1 de al menos 95, y que contiene al menos 45

344256



5 por ciento en volumen de compuestos aromáticos, de los que el tipo individual principal de compuesto aromático es de J 6, y, e) recuperar separadamente, a partir del producto craqueado, un segundo aceite refractario que tiene un punto medio de ebullición superior al intervalo de ebullición de la gasolina, y que contiene, como tipo de compuesto aromático individual principal, uno de J 12.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque al menos una parte del segundo aceite refractario recuperado a partir del producto craqueado, se hace volver a la zona de tratamiento hidrogenante.

15 3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque el material de alimentación de aceite refractario se deriva de una corriente de gasoil de nueva aportación, craqueando dicho gasoil en presencia de un catalizador de craqueado, y recuperar, a partir del producto craqueado resultante, al menos un aceite de ciclo pesado, una gasolina, y dicho material de alimentación de aceite refractario.

20 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado además porque el aceite de ciclo pesado es reciclado y sometido a un craqueado con la corriente de gasoil de nueva aportación.

25 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado además porque la corriente de gasoil de nueva aportación y la corriente de producto sometido a tratamiento hidrogenante son craqueadas en zonas separadas de craqueado.

30 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado además porque la gasolina resultante del cra-



queamiento del producto sometido a tratamiento hidrogenante tiene un índice de octano neto F-1 que es al menos superior en tres unidades al de la gasolina resultante del craqueado catalítico de la corriente de gasoil de nueva aportación.

5

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado además porque la corriente de gasoil de nueva aportación es craqueada en la misma zona de craqueado que la corriente de producto sometido a tratamiento hidrogenante.

10

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque se producen hidrocarburos ligeros por el craqueamiento del producto sometido a tratamiento hidrogenante y el gasoil de nueva aportación se recupera, a partir de dichos hidrocarburos ligeros una fracción olefínica que contiene de 3 a 4 átomos de carbono por molécula se hace reaccionar dicha fracción olefínica con isobutano, y se recupera la gasolina de alcoholado resultante.

15

9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque el catalizador de tratamiento hidrogenante comprende al menos un componente catalíticamente activo seleccionado de los metales del Grupo VI y del Grupo VIII de la Tabla periódica, y sus compuestos, mezclado con un material de soporte de sílice-alúmina.

20

25

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado además porque al menos un componente catalíticamente activo está seleccionado a partir de wolframio, molibdeno, níquel, cobalto y sus compuestos.

30

344250



11.- Un procedimiento para la producción de gasolina de alto índice de octano.

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

La presente Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

14 DIC. 1967

Madrid,

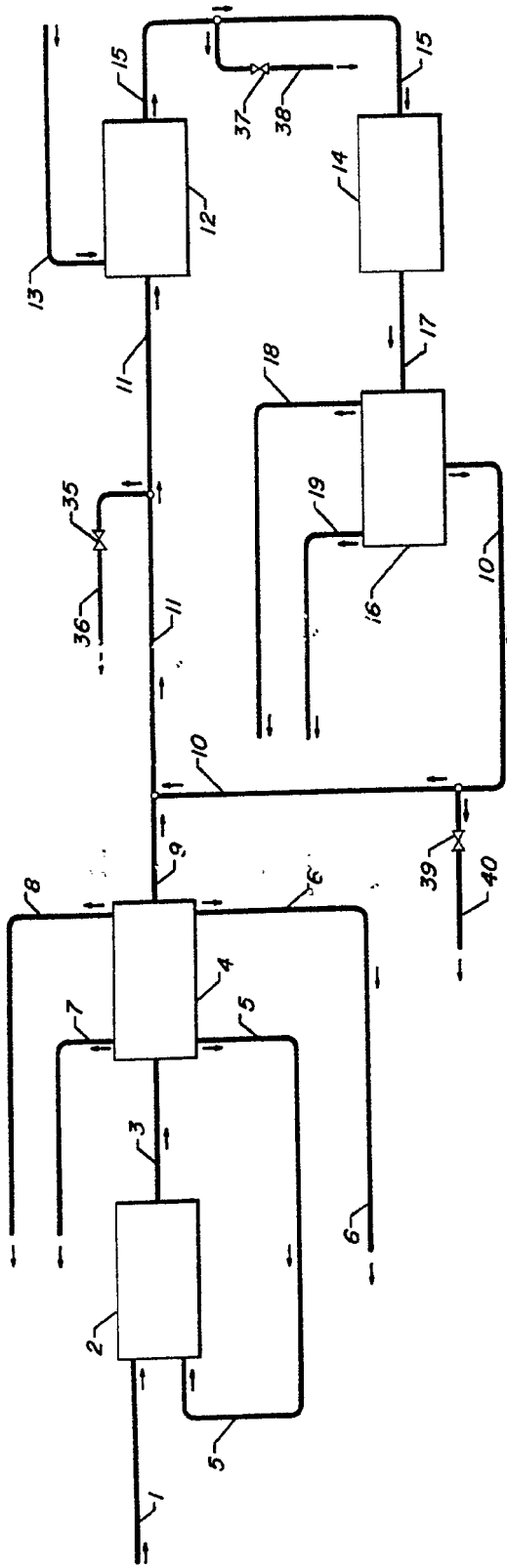
P.A.

Alberto *Alvarez*

344250

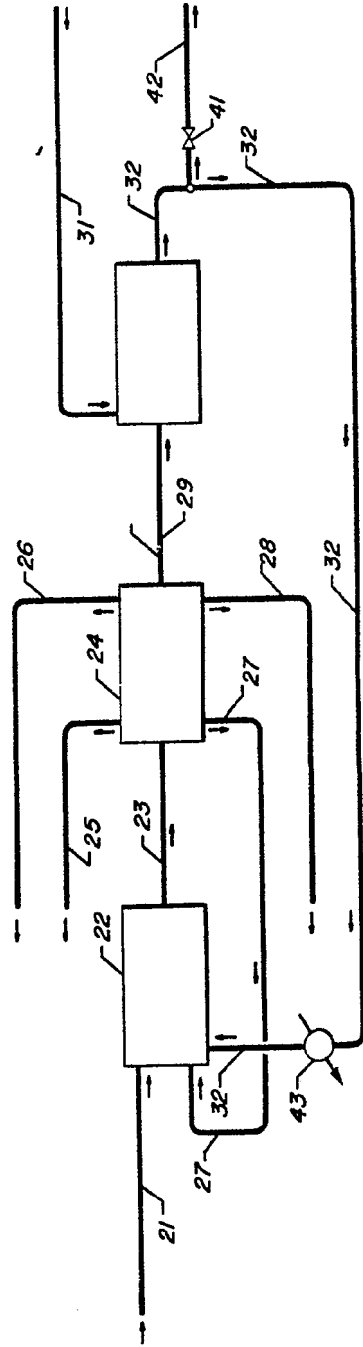
344256

Figura 1



344256

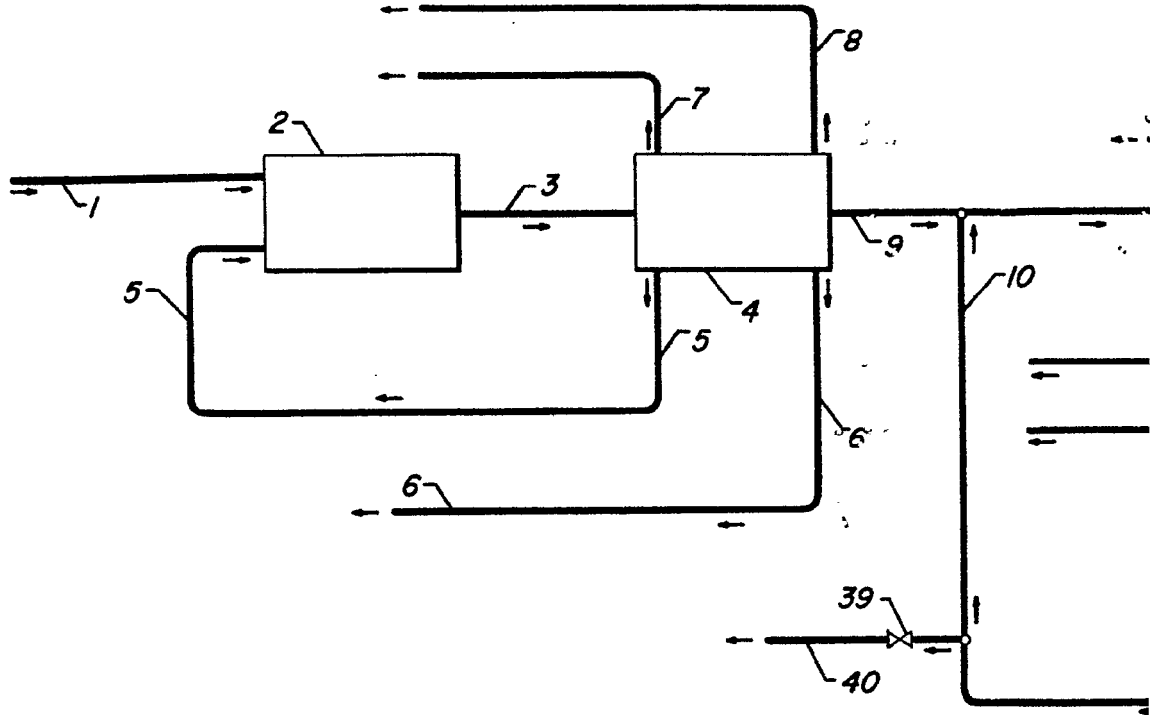
Figura 2



344256

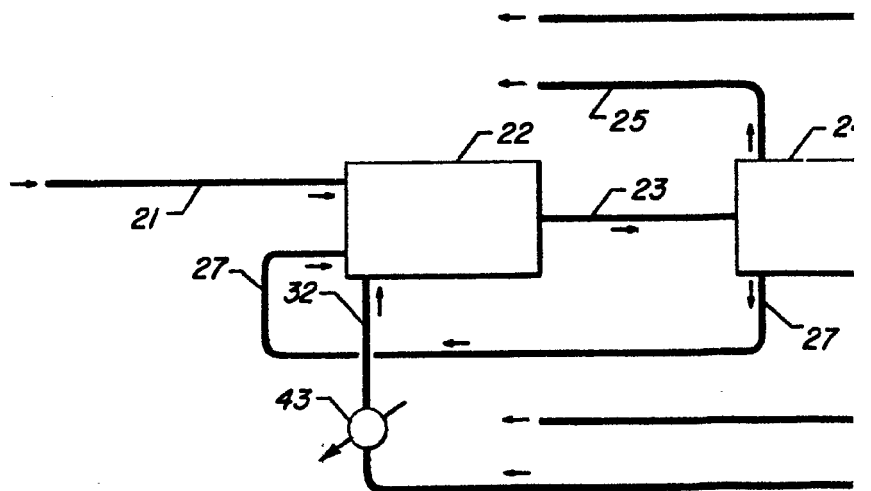
344256

Fig.



344256

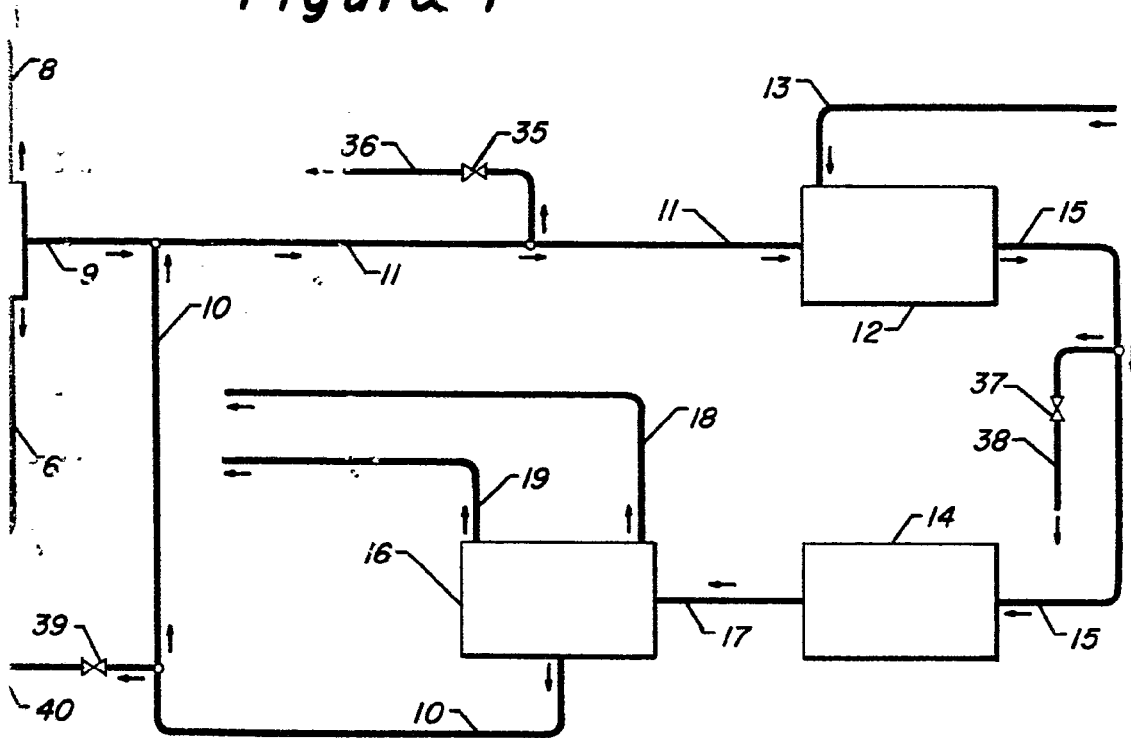
Figura 2



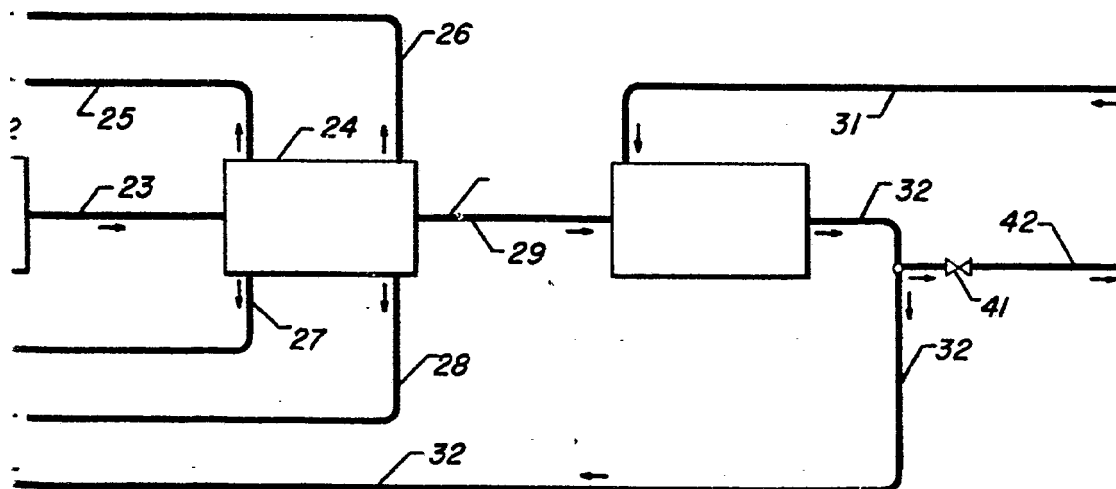
344.256



Figura 1



344256



*Handwritten signature or initials in the bottom right corner.*