

Int. Cl. C10G 49/22, 49/24

P. - 40.894

Case 1242

363747

REGION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
C-10  
CLASE C

10 MAR. 1969

**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 CONVERSION DE UN MATERIAL  
DE ALIMENTACION DE PETROLEO" (Clase Internacional C10y)



10 MAR

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de conversión en combinación, para reformación catalítica e hidrocrqueo catalítico, en el que se proporciona un método para purificar el gas residual procedente de un reformador catalítico. Se refiere específicamente a un procedimiento para mejorar la calidad de hidrógeno gaseoso para recircular a una zona de reacción de reformación catalítica, y para ser usado en una zona subsiguiente de reacción de hidrocrqueo catalítico.

10 Es bien sabido en la técnica que se pueden producir hidrocarburos aromáticos de alta calidad, que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina, tales como benceno, tolueno y xileno, por un procedimiento de reformación catalítica en el que unos materiales de alimentación, que contienen nafta, se hacen pasar sobre catalizadores que contienen platino, en presencia de hidrógeno, para convertir el material de alimentación en hidrocarburos aromáticos. Una de las reacciones predominantes en la reformación catalítica implica la deshidrogenación de hidrocarburos nafténicos. La reacción de deshidrogenación produce un exceso neto de hidrógeno, procedente del procedimiento, que está disponible para otros usos, tales como reacciones de hidrogenación, incluyendo desulfuración e hidrocrqueo. Sin embargo, se requiere -  
15 una porción considerable del hidrógeno para fines de recirculación, con objeto de mantener en la zona de reformación catalítica una presión parcial de hidrógeno apropiada.

20 Sin embargo, la reformación catalítica implica también una reacción de hidrocrqueo, que segmenta los -  
25



hidrocarburos en hidrocarburos de peso molecular relativamente bajo, tales como hidrocarburos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , etc. los cuales se convierten en contaminantes del hidrógeno gaseoso que se ha de recircular a la zona de reacción.

5 Estos contaminantes tienen el efecto de reducir la pureza del hidrógeno en tal magnitud que se han de usar frecuentemente técnicas de purificación, antes de que se pueda usar en hidrógeno neto procedente del reformador en otras reacciones químicas que requieren hidrógeno de  
10 pureza relativamente grande. Además, las reacciones químicas subsiguientes que requieren hidrógeno también requieren usualmente la recirculación de gas hidrógeno neto, para que se pueda mantener una presión parcial de hidrógeno apropiada en la zona de reacción subsiguiente,  
15 con el fin de reforzar la reacción con hidrógeno, o para disminuir las reacciones secundarias que producen coque. Las reacciones químicas subsiguientes, tales como el hidrocraqueo, son más eficaces cuando el gas hidrógeno alimentado tiene una pureza relativamente alta. En  
20 la mayoría de los casos, la fuente de hidrógeno para reacciones de conversión subsiguientes es la bien conocida operación de reformación catalítica antes mencionada.

25 En consecuencia, sería deseable hacer funcionar el procedimiento de reformación catalítica de manera que se produjese un hidrógeno que tuviese consistentemente una pureza relativamente alta, no sólo para fines de recirculación, sino también para otros usos fuera del sistema de reformación catalítica.

30 Por tanto, un objeto de la presente invención



es proporcionar un procedimiento para reformar catalíticamente y para subsiguientes conversiones catalíticas, donde el hidrógeno neto producido en la unidad de reformación tiene una pureza relativamente alta.

5                   Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para convertir un material de alimentación de petróleo, que comprende someter dicho material de alimentación a reformación catalítica, en una zona -  
10 de reacción de reformación, en presencia de hidrógeno; recuperar un efluente resultante de la zona de reacción, que comprende normalmente hidrocarburos reformados líquidos que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina, e hidrógeno; enfriar el efluente total, hasta -  
15 de separación el efluente enfriado resultante, dividiendo en ella dicho efluente enfriado, para proporcionar una corriente rica en hidrógeno que comprende al menos 90% en volumen de hidrógeno, y una corriente de producto líquido que contiene dichos hidrocarburos reformados;  
20 devolver una porción de dicha corriente rica en hidrógeno a dicha zona de reacción de reformación, en mezcla con dicho material de alimentación; y someter otro material carbonoso a otra conversión catalítica, en presencia de otra porción de dicha corriente rica en hidrógeno.  
25

                  En otra característica de la invención se incluye el anterior procedimiento, donde la temperatura menor que la ambiente es menor de  $-18^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente está comprendida entre  $-18$  y  $-184^{\circ}\text{C}$ . Aún son más  
30 preferidas las temperaturas menores que la ambiente com



prendidas entre  $-73$  y  $-184^{\circ}\text{C}$ .

Los materiales de alimentación carbonosos adecuados para ser usados en la operación de reformación catalítica, para producir productos que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina, tales como hidrocarburos aromáticos, son aquellos que contienen tanto naftenos como parafinas en concentración relativamente alta. Entre los materiales de alimentación carbonosos adecuados se incluyen las fracciones de intervalo de ebullición estrecho, tales como fracciones de nafta, así como materiales sustancialmente más puros, tales como ciclohexano y metilciclohexano. En la clase preferida de materiales de alimentación carbonosos adecuados se incluyen primordialmente las gasolinas directas, tales como las naftas ligeras y pesadas. Se prefiere decididamente el uso de una fracción de nafta que hierva aproximadamente entre  $38$  y  $204^{\circ}\text{C}$ , como material de alimentación para la operación de reformación catalítica de la presente invención.

Los tipos preferidos de catalizador para ser usado en el procedimiento de reformación catalítica son bien conocidos por los expertos en la técnica, y comprenden típicamente platino sobre un soporte de alúmina. Estos catalizadores pueden contener cantidades sustanciales de platino, pero, por razones económicas y de calidad, el platino estará comprendido usualmente dentro del margen de desde  $0,05$  hasta aproximadamente  $5,0\%$  en peso de platino.

Entre las condiciones de funcionamiento satisfactorias para la operación de reformación catalítica,



se incluyen la presencia de los catalizadores antes mencionados, y temperaturas de aproximadamente 260 a aproximadamente 566°C, y preferiblemente de 316 a 538°C; presiones de aproximadamente 3,4 a aproximadamente 81,5 atm manom., y preferiblemente de aproximadamente 13,6 a aproximadamente 40,8 atm manom.; una velocidad espacial hora de líquido comprendida entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 20; y la presencia de un gas que contenga hidrógeno, equivalente a una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15,0.

Análogamente, en el procedimiento subsiguiente de conversión catalítica que se efectúa en presencia de hidrógeno gaseoso, clasificado en términos generales como hidrogenación, se incluye preferiblemente la técnica del hidrocrqueo, aunque no se pretende limitar necesariamente la invención a la misma. Es sabido en la técnica que el hidrocrqueo, o hidrogenación destructiva, efectúa unos cambios definidos en la estructura molecular de los hidrocarburos. Produce como productos unos hidrocarburos de peso molecular relativamente pequeño, o más bajo, a partir de un material de alimentación de hidrocarburo relativamente pesado. Por ejemplo, las reacciones de hidrocrqueo pueden convertir un material de alimentación de petróleo, tal como gas oil, casi completamente en productos que hierven en el intervalo de la gasolina y más ligeros. El hidrocrqueo no solo produce productos de menor peso molecular o menor punto de ebullición, sino también productos de conversión que son sustancialmente más saturados que cuando no hay gas que contenga hi-



drógeno presente.

Aunque muchos de los procedimientos de hidrogenación de la técnica anterior se efectúan sobre una base estrictamente térmica, la técnica de tratamiento preferida implica el uso de una masa catalítica que posee un alto grado de actividad de hidrocrqueo. Por uso apropiado de catalizadores, la reacción de hidrocrqueo puede convertir selectivamente una amplia variedad de materiales de alimentación, en destilados de menor punto de ebullición, con una producción de coque y gas significativamente menor que la producida usualmente por los procedimientos de craqueo catalítico usuales, realizados en ausencia sustancial de hidrógeno.

Tal como aquí se usa, el término "conversión catalítica en presencia de hidrógeno", o palabras similares a ellas, pretende referirse a la adición de hidrógeno a enlaces insaturados entre átomos de carbono. Por tanto, el procedimiento al que se destina la invención es adecuado para cualquier fin que implique poner en contacto, por ejemplo, hidrógeno e hidrocarburos líquidos. Las condiciones de funcionamiento concretas, para estas funciones de conversión que implican reacción con hidrógeno, son bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la desulfuración de aceites lubricantes (aquellos aceites que hierven entre 204 y 427°C) se efectúa a temperaturas comprendidas entre 260 y 538°C, y a presiones de hasta 680,4 atm manom., usualmente en presencia de un catalizador tal como molibdato de cobalto sobre alúmina; las velocidades espaciales horarias de líquido pueden variar entre 0,1 y 20.



1 01111 091

Los productos de punto de ebullición relativamente bajo, procedentes de la reacción de hidrocraqueo, se pueden dividir en fracciones deseadas, tal como una fracción de gasolina que contiene desde hidrocarburos --  
5 que tienen 4 átomos de carbono hasta aquellos que hier--  
ven a aproximadamente 204°C, un aceite medio que contiene hidrocarburos que hierven de 204 a 343°C, una fracción de hidrocarburos más pesados que hierve de 343 a 449°C,  
y/o aceite de recirculación (aceites negros) consistente  
10 en hidrocarburos que hierven por encima de aproximadamente 449°C. Desde luego, se pueden separar otras fracciones, si se desea. Entre las condiciones de funcionamiento satisfactorias para el procedimiento de hidrocraqueo se incluyen temperaturas de 343 a 482°C y presiones comprendidas entre 20,4 y 204 atm manom. Según el catalizador concretamente utilizado, los tiempos de contacto entre el hidrocarburo y el catalizador pueden variar entre  
15 15 min y aproximadamente 8 horas. Desde luego, ha de haber hidrógeno presente, y preferiblemente se usa un exceso sustancial, tal como una relación molar entre hidrógeno y aceite de 2 a 20. En general, las condiciones del -  
20 procedimiento se ajustan para proporcionar aproximadamente de 20 a 65% en volumen de conversión de los hidrocarburos del material de alimentación en hidrocarburos de -  
25 menor punto de ebullición, por paso a través de la zona de reacción. Para efectuar esta conversión, el consumo -  
de hidrógeno químico variará generalmente desde alrededor de 0,08 hasta alrededor de 0,8 m<sup>3</sup> normales por litro de hidrocarburos de la alimentación.

30 El catalizador empleado en el hidrocraqueo se



puede elegir de entre los diversos y bien conocidos catalizadores de hidrocraqueo, que comprenden típicamente un componente de hidrogenación y un componente ácido sólido de hidrocraqueo. Preferiblemente, el catalizador de hidrocraqueo comprende además una pequeña cantidad de un material controlador de la actividad, que proporciona eficazmente un equilibrio de la actividad de hidrogenación del catalizador, en relación a la acidez del catalizador, durante la reacción global de conversión. El catalizador así constituido desempeña una función doble. El catalizador es sustancialmente insensible a la presencia de tanto: compuestos nitrogenados como compuestos de azufre, mientras es capaz, al mismo tiempo, de realizar la eliminación destructiva de los mismos, convirtiendo a la vez al menos una porción de aquellos hidrocarburos que hierven en el intervalo superior del material de alimentación.

El catalizador de hidrocraqueo preferido para ser usado en la práctica de la invención puede comprender pequeñas cantidades de níquel, por ejemplo de aproximadamente 0,5 a 10% en peso de níquel, depositado sobre un soporte de sílice-alúmina. Por tanto, tal como aquí se usa, el material catalítico preferido para la reacción de hidrocraqueo será denominado catalizador que contiene níquel. En algunos casos se pueden usar también, con resultados satisfactorios, otros catalizadores de hidrocraqueo conocidos por los expertos en la técnica.

En breve, el procedimiento para mejorar la calidad del hidrógeno, de la presente invención, implica so



meter a intercambio de calor el efluente total de una zona de reacción de reformación catalítica, incluyendo los componentes gaseosos y líquidos del mismo, para enfriar sustancialmente todo el efluente, hasta temperaturas menores que la ambiente. Tal como aquí se usa, el término "temperatura menor que la ambiente" se refiere a temperaturas que son sustancialmente más bajas que la temperatura de la reacción de reformación. Específicamente, en este término se incluye una temperatura preferida menor de  $-18^{\circ}\text{C}$ , y comprendida entre  $-73$  y  $-184^{\circ}\text{C}$ .

El método para enfriar o refrigerar la corriente de efluente total puede ser cualquier medio conocido por los expertos en la técnica. Se prefiere usar un sistema de intercambio de calor en combinación, que efectúa el intercambio de calor del efluente total con tanto los productos de reacción líquidos enfriados como un fluido refrigerador. Entre los refrigeradores adecuados que se pueden usar para reducir sustancialmente la temperatura de la corriente de efluente total, se incluyen los hidrocarburos normalmente gaseosos tales como propano, gases inertes tales como nitrógeno, pasando cada uno de ellos a través de dispositivos de expansión adecuados. Preferiblemente, el efluente total se seca, cuando se desea trabajar en la porción inferior de los intervalos de temperatura antes especificados, de manera que el agua que, de lo contrario, estaría presente, no se congele y ensucie el equipo. La operación de secado se puede conseguir por cualquier medio bien conocido. Por ejemplo, se puede hacer pasar el efluente total por tamices moleculares o partículas de alúmina sólida, o se puede poner -



el efluente en contacto con una solución de glicol, para eliminar agua del mismo.

Las características sin igual de la invención se entienden mejor por comparación con esquemas de la técnica anterior bien conocidos. Normalmente, en el esquema de la técnica anterior se haría trabajar al reformador catalítico de manera usual, y luego se sometería el efluente total a una separación, para proporcionar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno, y una corriente líquida que comprende hidrocarburos reformados. En general, en la técnica anterior se recircularía directamente a la zona de reformación catalítica la corriente gaseosa separada, que contiene hidrógeno. Sin embargo, prácticamente en todos los casos, el gas residual procedente de la zona de reformación catalítica no es adecuado para ser usado en procedimientos subsiguientes de conversión, sin una purificación sustancial. Usualmente, entre estas técnicas de purificación de la técnica anterior se incluye el enfriamiento criogénico del hidrógeno gaseoso, para condensar los contaminantes hidrocarbonados del hidrógeno gaseoso. Estas técnicas criogénicas hacen aumentar sustancialmente el coste de inversión de capital para los procedimientos subsiguientes de conversión catalítica. Además, los esquemas de la técnica anterior han de proporcionar grandes capacidades en compresores y reactor, ya que la operación de reformación depende en gran parte de la cantidad de hidrógeno puro presente en la zona de reacción. Por tanto, para conseguir el nivel apropiado de hidrógeno puro en la etapa de reformación catalítica se han de recircular --



enormes cantidades de hidrógeno relativamente impuro. -  
También se debe observar, en este momento, que es una -  
característica crítica de la presente invención el que  
la totalidad del efluente de la zona de reformación ca-  
5 talítica, incluyendo los productos líquidos y gaseosos,  
se someta a las mismas etapas de enfriamiento o refrige-  
ración, como se discute de forma más completa más ade--  
lante.

La invención se puede entender de manera más  
10 completa por referencia al dibujo adjunto, que es una -  
representación esquemática de la práctica de una reali-  
zación de la invención.

Una fracción de nafta derivada del petróleo -  
se introduce por la tubería 10 en la zona 11 de reforma-  
15 ción catalítica, que contiene un catalizador de platino  
y trabaja bajo las condiciones usuales de reformación.  
También se introduce en la zona 11 de reformación cata-  
lítica, por la tubería 12, hidrógeno recirculado de pu-  
reza relativamente grande.

La totalidad del efluente de la zona 11 de re-  
20 formación catalítica se retira por la tubería 13 y se -  
lleva a través de una zona 14 de secado, que contiene -  
tamices moleculares. Las condiciones de trabajo en el -  
secador 14 son las usuales, y suficientes para eliminar  
25 sustancialmente toda el agua presente en la corriente -  
de efluente total. En cualquier caso, la cantidad de --  
agua residual que permanece en la corriente de efluente  
total no es de tal magnitud que se experimenten proble-  
mas de congelación en las subsiguientes etapas de baja  
30 temperatura de la invención.



10

El efluente total secado de la tubería 13 se -  
lleva enseguida a través del cambiador de calor 15, en -  
el que se enfría el efluente por intercambio indirecto -  
de calor con la corriente de hidrógeno gaseoso enfriado  
5 que vuelve por la tubería 12. En este punto, la corrien-  
te de efluente total experimenta una reducción de tempe-  
ratura significativa. La corriente de efluente continua  
atravesando el cambiador 16, en el que es enfriada más -  
por intercambio de calor con la corriente de producto lí-  
10 quido enfriado de la tubería 20, que se discute de forma  
más completa más adelante. Finalmente, la corriente de -  
efluente total se lleva a través del cambiador 17, donde  
se enfría hasta una temperatura comprendida entre aproxi-  
madamente  $-18$  y  $-184^{\circ}\text{C}$ , por contacto indirecto con un re-  
15 frigerador usual, tal como propano expandido, introduci-  
do en el cambiador 17 por la tubería 18. El efluente en-  
friado está ahora a su temperatura deseada, menor que la  
ambiente, por ejemplo igual a  $157^{\circ}\text{C}$ , y se introduce lue-  
go en el separador 19, sustancialmente a esa temperatura.  
20 En el separador 19 se mantienen unas condiciones adecua-  
das para producir una corriente rica en hidrógeno de pu-  
reza relativamente grande, en la tubería 12, de al menos  
 $90\%$  (en volumen), típicamente de aproximadamente  $92$  a  $95\%$   
de hidrógeno gaseoso. Del separador 19, por la tubería -  
25 20, se retira una corriente de producto líquido enfria-  
do, la cual contiene hidrocarburos reformados normalmen-  
te líquidos, que hierven en el intervalo de ebullición -  
de la gasolina. Esta corriente líquida enfriada se hace  
pasar en intercambio indirecto de calor con la corriente  
30 efluente total, por el cambiador 16, como se ha discuti-



do antes.

Una porción de la corriente rica en hidrógeno se devuelve a la zona 11 de reformación catalítica, por la tubería 12, después de intercambio indirecto de calor con la corriente efluente total, por paso por el cambiador 15.

Otra porción de la corriente rica en hidrógeno, típicamente el resto de la corriente rica en hidrógeno, se lleva por la tubería 21, a través de unos medios de intercambio de calor (que no se muestran) a una zona subsiguiente de conversión catalítica, tal como una zona 22 de hidrocrqueo, que contiene un catalizador de níquel y se hace trabajar bajo condiciones usuales de hidrocrqueo. El material carbonoso de alimentación a esta zona de conversión catalítica se introduce de forma usual (por medios que no se muestran). Típicamente, es un material que hierve en el intervalo del gas oil. El efluente de la zona 22 de hidrocrqueo catalítico se retira por la tubería 23 y se lleva a los medios 24 de separador. En el separador 24 se mantienen unas condiciones suficientes para producir una corriente rica en hidrógeno, que es recirculada a la zona 22 de reacción por la tubería 26. Se retira del sistema por la tubería 25 una corriente de producto hidrocrqueado.

Trabajando de la manera prescrita por la presente invención se obtienen numerosas ventajas respecto a los esquemas de procedimiento de la técnica anterior. Por ejemplo, debido a la eliminación del metano e hidrocarburos más pesados del gas de recirculación del reformador, se reduce sustancialmente la cantidad de alimenta

10 MAR 1967

ción combinada a la sección de reactor reformador, lo -  
que a su vez tiene como resultado unas necesidades meno-  
res de servicios, o tiene como resultado una capacidad  
adicional de material de alimentación, en el caso de un  
5 reformador catalítico ya existente. Además, se reducen  
notablemente los requisitos de potencia del compresor -  
del reformador, para el hidrógeno gaseoso de recircula-  
ción, debido al número reducido de moles de gas de re-  
circulación, volumen del gas de recirculación. Los re-  
10 requisitos de potencia del compresor auxiliar usado para  
llevar el hidrógeno neto producido, desde la unidad re-  
formadora hasta las unidades subsiguientes del procedi-  
miento, tales como la unidad de hidrocraqueo, se reduce  
de forma similar. Finalmente, la recuperación de hidro-  
15 carburos  $C_3$  y  $C_4$ , de los hidrocarburos reformados nor-  
malmente líquidos, es reforzada por su concentración --  
aumentada en ellos.

En la operación subsiguiente de conversión ca-  
talítica se pueden conseguir beneficios similares. La -  
20 alimentación combinada a la sección subsiguiente de reac-  
ción de conversión se reduce, debido a la eliminación -  
de metano e hidrocarburos más pesados, del hidrógeno ga-  
seoso de alimentación. Además, se necesitan circular me-  
nos moles de gas de recirculación en la operación subsi-  
25 guiente de conversión, debido al contenido aumentado de  
hidrógeno en la corriente gaseosa a la sección subsi-  
guiente de conversión catalítica.

La práctica de la presente invención consigue  
su mayor economía y beneficio para aquellas operaciones  
30 de reformación catalítica que producen una corriente re-



3

5 sidual de hidrógeno relativamente impuro. Por ejemplo, -  
aquellas operaciones que producen hidrógeno gaseoso resi-  
dual con una pureza menor del 80% en volumen, y típica--  
mente comprendida entre 50 y 70% en volumen, se benefi--  
5 cian muy significativamente por la presente invención. -  
Estas operaciones de hidrógeno impuro son normalmente re-  
sultado de tratar materiales de alimentación a la zona -  
de reformación catalítica que tienen un contenido de hi-  
drocarburo nafténico relativamente bajo, tal como aproxi-  
10 madamente de 10 a 15% en volumen de naftenos. Por otra -  
parte, se ha de reconocer que en la práctica de la inven-  
ción se consiguen beneficios incluso en aquellas opera--  
ciones de reformación catalítica que tienen tanto como -  
90% en volumen de hidrógeno. Estas operaciones con hidró-  
15 geno de pureza relativamente alta son normalmente resul-  
tado de tratar materiales de alimentación a la zona de -  
reformación catalítica que contienen de 60 a 70% en volu-  
men de hidrocarburos nafténicos. Virtualmente en todos -  
los casos, la práctica de la presente invención produci-  
20 rá un hidrógeno gaseoso de recirculación de mayor pureza.  
Es decir, el gas resultante para fines de recirculación  
y otros usos será hidrógeno gaseoso de al menos el 90% -  
(en volumen), típicamente de 92 a 95%, y frecuentemente  
será hidrógeno gaseoso de más del 98% en volumen.

25

#### REIVINDICACIONES

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:

5 1º. - Un procedimiento para la conversión de -  
un material de alimentación de petróleo, que comprende -  
someter dicho material de alimentación a reformación ca-  
talítica, en una zona de reacción de reformación, en pre-  
sencia de hidrógeno; recuperar un efluente resultante de  
10 la zona de reacción, que comprende hidrocarburos reforma-  
dos normalmente líquidos, que hierven en el intervalo de  
ebullición de la gasolina, e hidrógeno; enfriar el efluen-  
te total hasta una temperatura menor que la ambiente; ha-  
cer pasar el efluente enfriado resultante a una zona de  
separación; dividir en ella dicho efluente enfriado, pa-  
ra proporcionar una corriente rica en hidrógeno, que com-  
15 prende al menos 90% en volumen de hidrógeno, y una co-  
rriente de producto líquido que contiene dichos hidrocar-  
buros reformados; devolver una porción de dicha corrien-  
te rica en hidrógeno a dicha zona de reacción de reforma-  
ción, en mezcla con dicho material de alimentación; y so-  
20 meter otro material de alimentación carbonoso a otra con-  
versión catalítica, en presencia de otra porción de di-  
cha corriente rica en hidrógeno.

25 2º. - Un procedimiento según la reivindica-  
ción 1, caracterizado además porque el efluente total -  
de la zona de reacción de reformación se enfría hasta -  
una temperatura menor que la ambiente, menor que  $-18^{\circ}\text{C}$ .

30 3º. - Un procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones 1 o 2, caracterizado además porque el -  
efluente total de la zona de reacción de reformación se  
enfría hasta una temperatura comprendida entre  $-18$  y - -



-184°C.

4º. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado además porque el efluente total de la zona de reacción de reformación se enfría hasta una temperatura comprendida entre -73 y -184°C.

5º. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el otro procedimiento de conversión catalítica comprende un hidrocraqueo.

6º. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el efluente total de la zona de reacción de reformación se enfría por intercambio indirecto de calor con al menos una porción de la corriente rica en hidrógeno, la corriente de producto líquido y un refrigerador.

7º. - Un procedimiento para la conversión de un material de alimentación de petróleo.

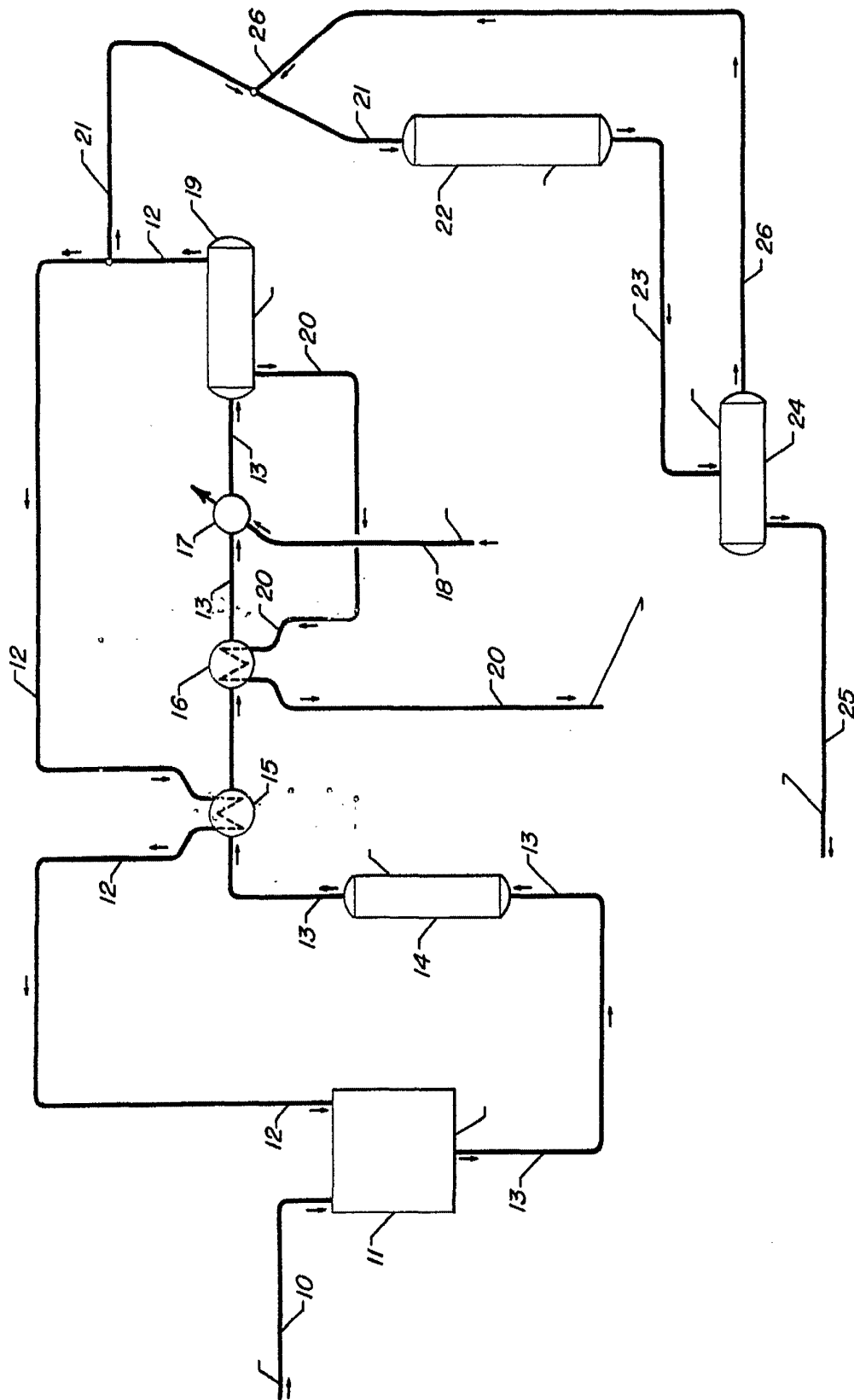
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

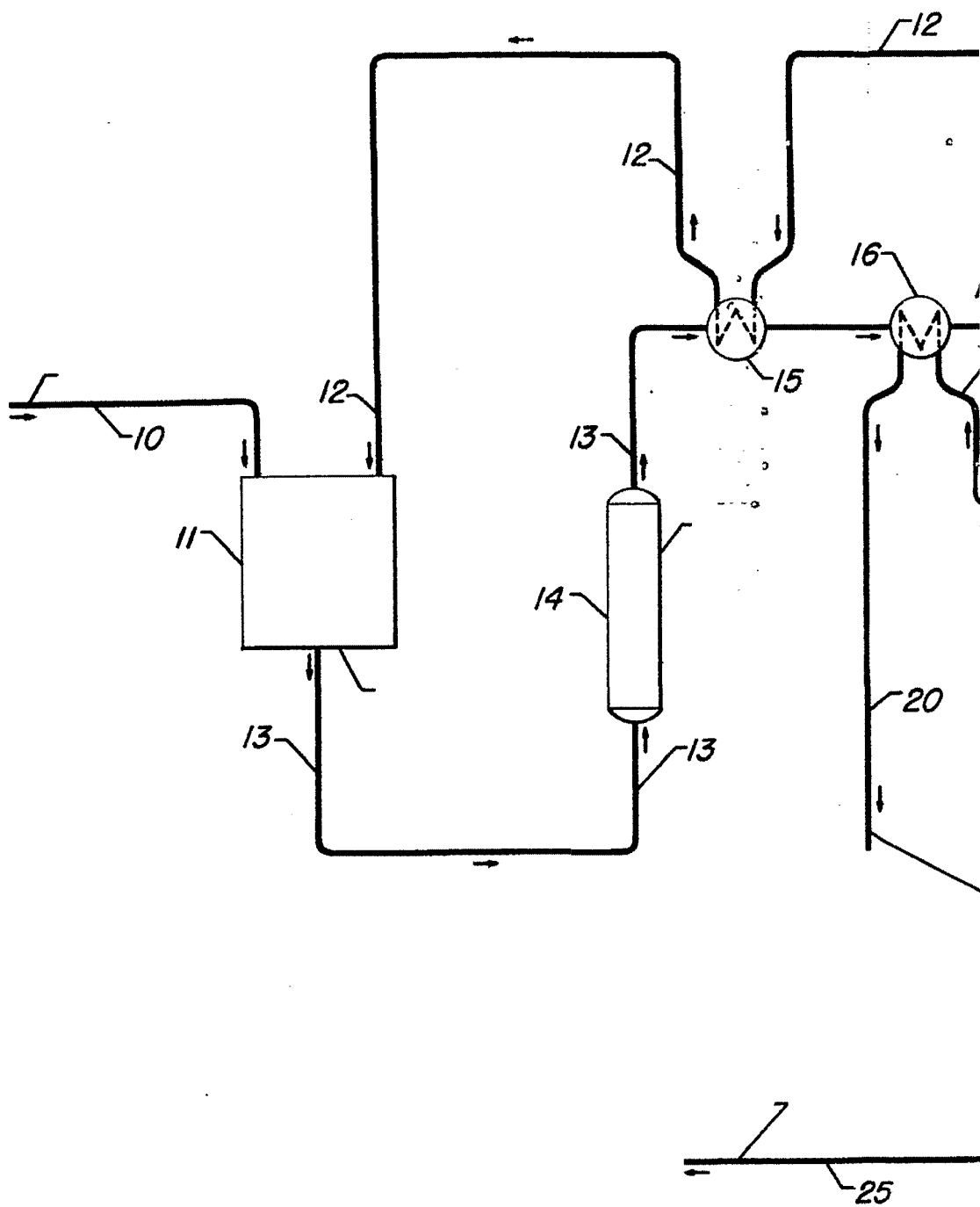
Madrid, 10 MAR. 1969

P.A.

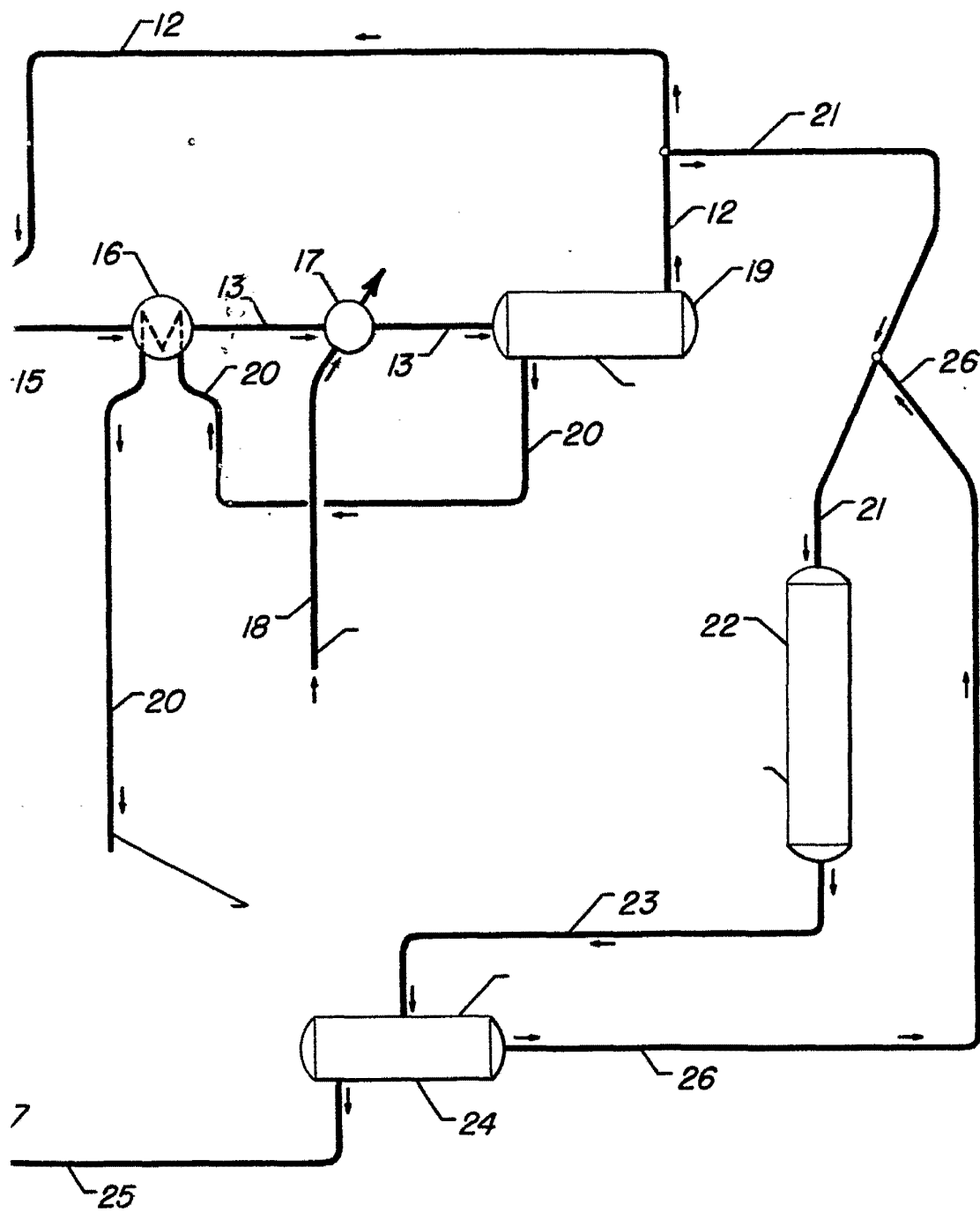
Alfonso de Eizaburu  
Por Poderes



*Handwritten signature or initials.*



P40894



*Handwritten signature or initials.*