

381102

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>610</u>
SUBCLASE <u>g</u>



para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de
América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL CRACKING DE UNA ALIMENTA
CION HIDROCARBONADA"

(Clase Internacional C10g)

=====

BAD ORIGINAL



- 4 -

5 Esta invención se refiere al cracking de una alimentación de hidrocarburo de petróleo para la obtención de gasolina, en presencia de un catalizador de cracking fluido, muy activo, tal como una zeolita de silicato de aluminio, cristalina, o un catalizador de comparable actividad, o selectividad, o ambas cosas.

10 Los catalizadores de cracking de silicatos de aluminio zeolíticos naturales o sintéticos, exhiben una actividad elevada en el cracking de aceites hidrocarbonados, tanto en términos de conversión total de la alimentación, como en términos de selectividad hacia la producción de gasolina. La presente Invención se refiere a un método para mejorar la selectividad hacia la producción de gasolina en procesos de cracking que utilizan un catalizador de cracking, zeolítico, fluidizado, o un catalizador de actividad y/o selectividad comparables.

20 En las operaciones de cracking catalítico fluido, es ventajoso, por lo general, hacer funcionar el reactor de cracking a presiones comprendidas entre 1,4 y 2,1 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos, aproximadamente, y es indeseable para las presiones del reactor, en términos de la operación total, que incluye la regeneración del catalizador y la recuperación de energía de los gases de combustión procedentes del regenerador, el que desciendan apreciablemente por debajo de estos niveles. Por ejemplo, la regeneración del catalizador está influida favorablemente, por lo general, por las temperaturas y las presiones elevadas. Además, en sistemas en que se utilizan los gases de combustión



- 4 J

del regenerador, para accionar una turbina para comprimir el aire de combustión a suministrar al regenerador, es importante mantener una presión elevada en el regenerador, al objeto de obtener un funcionamiento eficaz de la turbina. Dado que el catalizador agotado debe fluir desde la zona del reactor al regenerador, se requiere, en consecuencia, una presión correspondientemente alta en el reactor, al objeto de impulsar al catalizador hacia el regenerador. Sin embargo, como se muestra más adelante, las presiones de la alimentación hidrocarbonada del reactor, relativamente altas, son menos favorables para la selectividad de gasolina, en la operación de cracking, que las presiones relativamente bajas.

De conformidad con la presente Invención se presenta un método para mejorar ventajosamente el funcionamiento de un procedimiento de reacción que emplea un catalizador de cracking, fluidizado, zeolítico o similar, sin disminuir la presión en la zona de reacción o separación del catalizador o recipiente de separación. Se ha descubierto, según esta Invención, que tiene lugar una ventaja insospechada, cargando un gas diluyente a la entrada de la zona de reacción de cracking, para disminuir la presión parcial del hidrocarburo de carga en la zona de reacción, sin alterar la presión total del sistema. Cualquier diluyente que sea un vapor o que llegue a ser vapor bajo las condiciones de la zona de reacción, puede ser empleado. Un gas inerte, tal como el vapor de agua o el nitrógeno, es un diluyente adecuado. Puede emplearse una mezcla de gases. Si el diluyente es un hidrocarburo debe tener, deseablemente, un punto de

1.7.70

381102



ebullición inferior a unos 221°C, es decir, debe ser un hidrocarburo del intervalo de ebullición de la gasolina o más ligero. Si hierbe por encima del intervalo de ebullición de la gasolina será, por sí misma, una porción de la alimentación de cracking. Puede emplearse metano o etileno de recicló. Se ha encontrado, según esta In-
5 vención, que una presión parcial más baja de la alimenta-
ción hidrocarbonada a cualquier presión total dada de -
la zona de reacción, produce el efecto inesperado de au-
10 mentar la selectividad hacia la producción de gasolina,
a un nivel de conversión dado de alimentación nueva, o,
inversamente, de requerir una conversión inferior de la
alimentación total, para producir un rendimiento en ga-
solina dado.

15 Aunque se ha sabido que el empleo de un dilu-
yente inerte, tal como el vapor de agua, en la zona de -
alimentación de hidrocarburo tiene ciertos efectos ven-
tajosos en una operación de cracking catalítico fluido,
tales como ayudar en la fluidización del catalizador, -
20 vaporización de la alimentación líquida, dispersión del
catalizador en la alimentación hidrocarbonada, aumento
en la velocidad de reacción, etc., la mejora en la selec-
tividad de hacia la gasolina no ha sido apreciada hasta
la fecha. Se ha descubierto, posteriormente, según esta
25 Invención, que la mejora de selectividad hacia la gaso-
lina es transitoria y se pierde si el proceso de cracking
no se termina oportunamente, como se explica más adelan-
te. Dada su naturaleza transitoria, la mejora de selec-
30 tividad ha estado enmascarada, efectivamente, hasta la
fecha.



Se ha estimado, con anterioridad, que la cantidad de vapor de agua a emplear en un proceso de cracking catalítico fluido no debía ser grande al objeto de evitar una reducción en el tiempo de permanencia, y, -
5 por consiguiente, una pérdida en la conversión. Sin embargo, conforme a la presente Invención, la cantidad -
de vapor de agua u otro gas inerte debe ser suficiente para producir una reducción significativa en la presión
parcial del hidrocarburo que entra, capaz de ser trans-
10 formado, por el cracking, en gasolina. Aunque los incrementos iniciales de reducción de la presión parcial, -
ejercen un efecto mayor sobre la selectividad hacia la gasolina, que los incrementos finales, cuanto mayor es
la cantidad de vapor u otro gas inerte introducido, res-
15 pecto a la alimentación de hidrocarburo, mayor será el efecto sobre la selectividad. Por ejemplo, 10 moles por
ciento de vapor, basado en la carga de hidrocarburo, disminuirá la presión parcial de la carga de hidrocarburo
un 10 por ciento; 15 moles por ciento de vapor disminuirán la presión parcial de la carga de hidrocarburo el
20 15 por ciento, etc. y cuanto mayor sea la reducción en -
la presión parcial, mayor será la mejora de selectividad hacia la gasolina, mejora que es posible conseguir conforme a esta Invención.

25 Según la presente Invención se ha descubierto además, que la mejora de selectividad debida a la presencia de un gas inerte, que no sea por si mismo capaz de ser transformado, por el cracking, en gasolina, es -
lo más significativa en las primeras etapas de la reac-
30 ción de cracking, que es también el periodo en que tiene



lugar la mayor parte del cracking, de la alimentación -
nueva. En efecto, la curva de producción de vapores de
hidrocarburo obtenidos de cracking partiendo de alimen-
tación nueva, con el tiempo, es exponencial, teniendo -
5 lugar la mayor proporción de cracking en el comienzo de
la reacción, de manera que los propios vapores obtenidos
en el cracking disminuyen rápidamente la presión parcial
de la alimentación sin reaccionar. Sin embargo, en el -
momento en que estos vapores son producidos, la mayoría
10 del cracking ha sido completado. La extensión de cracking
de una alimentación hidrocarbonada nueva, con un catali-
zador de zeolita, es considerablemente mayor en el pri-
mer intervalo de 0,1 segundos, en la zona de reacción,
que en el segundo intervalo de 0,1 segundos. Similarmen-
15 te, la extensión del cracking de una carga hidrocarbonada
nueva es considerablemente superior en el primer inter-
valo de 0,2 segundos, en la zona de reacción, que en el
segundo intervalo de 0,2 segundos. Por ejemplo, después
de que la alimentación de hidrocarburo ha estado en la -
20 zona de reacción durante unos 0,1 segundos se ha trans-
formado el 40 por ciento, aproximadamente, y después de
unos 0,1 segundos, la conversión aumenta solamente has-
ta el 70 - 80 por ciento, aproximadamente.

En métodos de control para operaciones de crac-
25 king catalítico fluido, según la técnica anterior, se -
añadía un vapor tal como el vapor de agua, a la entrada
de una tubería ascendente, alargada, o zona de reacción
para ayudar a la dispersión del catalizador en el hidro-
carburo. La cantidad de vapor de agua no era considerada
30 particularmente crítica. El tiempo de permanencia en el



reactor (velocidad espacial) se ajustaba entonces para controlar el rendimiento en gasolina en el efluente del reactor. Si los análisis del efluente del reactor indicaban que era necesario un ajuste del tiempo de permanencia, el caudal de hidrocarburo era ajustado. Pero ninguna apreciación crítica se asoció al hecho de que este ajuste variaba la proporción de vapor de agua a hidrocarburo en la entrada de la zona de reacción. Conforme a la presente invención el tiempo de permanencia en la zona de reacción se establece, no solamente determinando la proporción de carga total, incluyendo tanto el hidrocarburo como el vapor, si no también determinando la proporción de vapor de agua a hidrocarburo en la carga, de la manera descrita más adelante. Se ha descubierto ahora, según esta Invención, y se muestra más adelante, que el control de la proporción de vapor de agua a hidrocarburo en la carga y el control de la proporción de la carga total, incluyendo tanto vapor de agua como hidrocarburo, son dependientes entre sí y ejercen interdependientemente un efecto crítico sobre el rendimiento en gasolina.

Aunque los silicatos aluminicos zeolíticos son catalizadores especialmente útiles para los propósitos de la presente Invención, cualquier catalizador de sílice-alúmina u otro catalizador de cracking que sea suficientemente activo y/o selectivo para ser capaz de producir un máximo transitorio de producción de gasolina partiendo de la alimentación hidrocarbonada nueva capaz de sufrir el crackinf, hasta gasolina, a tiempos de permanencia de cinco segundos o menos, está comprendido dentro -

1.7.70

381102



de la extensión de esta Invención. El rendimiento máximo de gasolina obtenido a tiempos de permanencia dentro de cinco segundos, es transitorio y disminuye rápidamente. Después de un tiempo de permanencia de un segundo, la mayoría de la alimentación de hidrocarburo nueva es transformada, y hay un descenso acusado en el grado de conversión de la alimentación nueva. Sin embargo, si el hidrocarburo continúa permaneciendo en contacto con el catalizador, los productos de la operación de cracking anterior sufren, a su vez, cracking. Este hecho es denominado "post-cracking". Dado que existe una mayor abundancia de sustancia obtenida del cracking que de sustancia sin sufrir el cracking después de un tiempo de permanencia en la zona de reacción de solo medio a un segundo, aproximadamente, o menos, surge rápidamente la situación en que puede ocurrir considerablemente un mayor cracking de la sustancia obtenida del cracking que de la sustancia sin sufrir el cracking. Cuando predomina esta situación el producto de gasolina deseado, obtenido con elevada selectividad según la presente Invención, llega a disiparse debido al post-cracking, a una velocidad mayor de a la que es producido debido al cracking del resto de la alimentación sin sufrir cracking, de manera que la mejora de selectividad conseguida inicialmente, se pierde subsiguientemente en una proporción significativa. Si la oportuna separación de hidrocarburo y catalizador no tiene lugar antes de que ocurra una cantidad significativa de post-cracking, puede quedar totalmente enmascarada la existencia del efecto de selectividad ventajoso anterior. Esta Invención requiere, --

-4 JUL

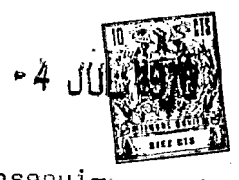


sustancialmente, una separación instantánea del catalizador y del hidrocarburo mientras estas sustancias salen de la zona de reacción hacia un recipiente de separación.

5 Conforme a la presente Invención una carga -
hidrocarbonada, líquida, precalentada y una zeolita -
fluida o un catalizador de cracking comparable, se añade a una zona de reacción de cracking junto con un diluyente gaseoso inerte tal como vapor de agua, nitrógeno,
10 metano o etileno de reciclado, etc. La carga hidrocarbonada líquida se vaporiza sustancialmente de forma instantánea, y la cantidad de diluyente inerte es suficiente para efectuar una disminución sustancial de la presión parcial de la carga hidrocarbonada. La selectividad hacia la producción de gasolina se mejora debido a la presión parcial de hidrocarburo, inferior, en el comienzo del cracking de la alimentación nueva, por la presencia del diluyente. Con objeto de no perder seguidamente la mejora de selectividad, se permite que el hidrocarburo -
15 permanezca en presencia del catalizador solo mientras la conversión posterior del hidrocarburo que no ha sufrido cracking produce un aumento significativo en el rendimiento en gasolina. El sistema se controla para que sustancialmente a la vez que la conversión posterior del -
20 hidrocarburo que no ha sufrido cracking, no produzca un aumento significativo en el rendimiento en gasolina, o a la vez que cuando sobrevenga alguna disminución en el rendimiento en gasolina, el catalizador y el hidrocarburo sean sustancialmente separados, instantáneamente, uno
25 de otro, para evitar el post-cracking de la gasolina pro-

1.7.70

381102



ducida, que destruye la mejora de selectividad conseguida inicialmente, debida al efecto de la presión parcial del diluyente. El análisis del producto, para medir la conversión total de la alimentación nueva o rendimiento en gasolina, ayuda a controlar el reactor conforme a esta Invención. Estos análisis proporcionan una medida de la selectividad hacia la gasolina para controlar el reactor. La duración del tiempo de reacción puede ajustarse mediante la regulación del grado de alimentación total, incluyendo hidrocarburo y vapor, cuando está fijada la altura del reactor.

Según esta Invención, el reactor se hace funcionar de manera que hay un aumento continuo en gasolina sustancialmente en la longitud total del reactor, unido a una disminución de alimentación nueva, lo que significa que la reacción está terminada en o cerca del tiempo de rendimiento máximo en gasolina. Existe una ausencia sustancial de contramezcla en el reactor ya que esto podría conducir al post-cracking. La contramezcla puede ser ocasionada por una velocidad lineal excesiva que da lugar a turbulencia, o por la formación de un lecho catalítico denso que induce turbulencia en los vapores que fluyen. El hidrocarburo permanece en el reactor solo hasta que la disminución en el contenido de alimentación nueva no va acompañada por cualquier aumento neto sustancial, adicional, en gasolina. El rendimiento máximo en gasolina va acompañado de la selectividad máxima hacia la gasolina.

El tiempo global de contacto entre el hidrocarburo y el catalizador puede ser tan pequeño como unos 0,5

1.7.70

381102



segundos o menos, pero no mayor de unos cinco segundos, y depende de muchas variables en un proceso particular, tales como el intervalo de ebullición de la carga, el catalizador particular, la cantidad de carbono sobre el catalizador regenerado, la actividad catalítica, la temperatura de la zona de reacción, el contenido en compuestos aromáticos polinucleares de la alimentación hidrocarbonada, etc. Algunas de estas variables pueden afectar unas a otras. Por ejemplo, si la carga hidrocarbonada nueva, incluye una cantidad considerable de compuestos aromáticos polinucleares, debe permitirse que la reacción tenga lugar durante el tiempo suficiente para romper cualquier compuesto mono- o di-aromático, o naftenos, ya que estos compuestos producen rendimientos en gasolina relativamente elevados y son los compuestos aromáticos que sufren el cracking más fácilmente, pero la reacción debe concluirse antes de que tenga lugar un cracking significativo de otros compuestos aromáticos polinucleares, ya que el cracking de estos últimos compuestos ocurre con una velocidad más lenta y dá como resultado un depósito excesivo de carbón sobre el catalizador. Queda claro que no puede fijarse la duración de un tiempo de cracking, si no que el tiempo ha de escogerse dentro del intervalo de esta Invención, según sea el sistema en particular. En un sistema un tiempo de residencia que exceda ligeramente de 1,0 segundo puede dar como resultado un post-cracking tan riguroso que la mejora de selectividad podría perderse, mientras que en otro sistema a menos que sea apreciablemente excedido un tiempo de permanencia de 1,0 segundo, puede no haber suficiente cracking del hidrocarburo de --

1.7.79

381102



carga para hacer económico el proceso. Por lo general, el tiempo de permanencia no excede de 2,5 ó 3 segundos y es raro un tiempo de permanencia de 4 segundos.

La referencia a la Figura 1 aclara el significado de la presente Invención. La figura 1 contiene curvas que relacionan semi-cuantitativamente, la cantidad de carga sin reaccionar y gasolina, como tanto por ciento basado en la alimentación nueva, con el tiempo de permanencia en la zona de reacción. La curva de la carga sin reaccionar, que es característica de la mayoría de las cargas de cracking fluido, muestra que la cantidad de carga sin reaccionar se aproxima, asintóticamente, a un valor algo menor del 20 por ciento de alimentación nueva, dentro de los tiempos de permanencia de esta Invención. Las curvas que indican la cantidad de gasolina producida, muestran que la cantidad de gasolina producida alcanza rápidamente un máximo algo plano que coincide, generalmente, con el tiempo en que el cracking de la carga sin reaccionar es disminuido sustancialmente. El rendimiento en gasolina en el máximo, para una alimentación dada, viene determinado, principalmente, por la temperatura del reactor, en parte por el nivel de carbono sobre el catalizador y en parte por la proporción de catalizador a aceites. Después de alcanzar un máximo, el nivel de gasolina disminuye debido al post-cracking de la gasolina, que predomina sobre la producción de gasolina a partir de la alimentación sin reaccionar. La parte inferior de las dos curvas de gasolina indicadas en la Figura 1, muestra el nivel de gasolina en la zona de reacción suponiendo que no se introduce, sustancialmente,



diluyente inerte alguno, tal como vapor de agua, a la zona de entrada del reactor. La parte superior de las dos -- curvas de gasolina muestra esquemáticamente el nivel superior de gasolina conseguido añadiendo un diluyente -
5 inerte, tal como vapor de agua, a la entrada de la zona de reacción, lo que disminuye la presión parcial de la - alimentación hidrocarbonada e incrementa, por consiguiente, la selectividad hacia la gasolina.

Supongamos que un proceso de cracking fluido -
10 se está llevando a cabo con la adición de vapor y que el rendimiento de gasolina está en el punto A, mostrado en la Figura 1, donde ha tenido lugar un post-cracking significativo. Al objeto de reducir la extensión del post-cracking, se decide aumentar la velocidad de carga del -
15 hidrocarburo a la zona de reacción, reduciendo, por consiguiente, el tiempo de permanencia del hidrocarburo. El tiempo de permanencia se ajusta habitualmente regulando - la velocidad de carga del hidrocarburo, más bien que la velocidad de carga del vapor de agua, ya que para cualquier
20 porcentaje dado de aumento o disminución en la velocidad de carga del vapor de agua o del hidrocarburo, el efecto sobre el tiempo de permanencia será mucho mayor en el caso del ajuste del hidrocarburo, debido a que la cantidad total de hidrocarburo cargada es mucho mayor que la cantidad total de vapor de agua cargado. Debido al tiempo de -
25 permanencia más corto y la reducción simultánea en el post-cracking, se consigue un rendimiento en gasolina superior, B. Sin embargo, debido a que la presión parcial - del hidrocarburo en la entrada de la zona de reacción ha sido incrementada mediante un aumento en el caudal de hi-
30

1.7.70

381102

-4 JUL 1970



drocarburo, el punto B se separa de la curva superior -
de la gasolina, en dirección a la curva inferior de la
gasolina, y queda fuera de la zona cuadrículada que deno-
ta el intervalo de esta Invención. La zona cuadrículada
5 mostrada en la Figura 1, denota los rendimientos transi-
torios elevados de gasolina de esta Invención, que pue-
den obtenerse mediante el empleo de un vapor inerte pe-
ro que no podrían obtenerse en ausencia de un vapor iner-
te. Por otra parte, si la misma disminución en el tiempo
10 de permanencia del hidrocarburo fuera conseguido aumen-
tando tanto el caudal de hidrocarburos como el del va-
por en la misma proporción para que la presión parcial -
de hidrocarburos en la entrada de la zona de reacción -
permaneciera sin cambio en el nuevo tiempo de permanencia,
15 el nuevo punto de operación podría estar en B', en lugar
de en B, lo que está dentro del intervalo de la presen-
te Invención. (Naturalmente, si se consiguiera el mismo
caudal total aumentando la proporción de vapor de agua
a hidrocarburo el nuevo punto de operación estaría por -
20 encima de B', y el área cubierta por la zona cuadrícula-
da, de esta Invención, se agrandaría). Ahora, si se in-
crementa de nuevo la velocidad de carga del hidrocarburo,
para reducir adicionalmente el tiempo de permanencia, se
alcanza el punto C que se separa más de la curva supe-
25 rior de la gasolina en dirección a la curva inferior de
la gasolina, que el punto B, debido a que la presión par-
cial del hidrocarburo se incrementa adicionalmente yendo
desde el punto B al punto C. De nuevo, a causa del aumen-
to en la presión parcial de hidrocarburo, el punto C es-
30 tá fuera del intervalo de la Invención. Por otra parte,



si se consigue el mismo tiempo de permanencia indicado en el punto C, aumentando el caudal tanto del vapor como del hidrocarburo, mejor que el del hidrocarburo solo, de manera que la presión parcial de hidrocarburo en el nuevo tiempo de permanencia sea la misma que fué en el punto A, se consigue el punto C', que está dentro del intervalo de esta Invencción.

Puede verse en la Figura 1, que los puntos de operación B y C representan niveles de conversión de gasolina esencialmente semejantes que ocurren a diferentes tiempos de permanencia, indicando, aparentemente, que estos puntos caen cercanos a un máximo plano de rendimiento de gasolina. Sin embargo, los puntos B y C caen fuera del intervalo de la presente Invencción, mientras que los puntos de operación B' y C', que están dentro del intervalo de esta Invencción, caen a niveles más altos de rendimiento en gasolina que los puntos B y C, aun cuando los puntos B y B' y los puntos C y C' representan, respectivamente, los mismos tiempos de permanencia. Comenzando desde el punto A, se alcanza el punto B' mediante el método de disminuir el tiempo de permanencia, mediante cambio tanto en el caudal del vapor como en el caudal de hidrocarburos, mientras que -- comenzando también desde el punto A, se alcanza el punto B mediante el método de cambiar el caudal de hidrocarburos solamente, para conseguir el mismo tiempo de permanencia que en el punto B'. Comenzando desde el punto B', se alcanza el punto C' cambiando tanto el caudal del vapor de agua como el del hidrocarburo, para disminuir el tiempo de permanencia, mientras que se alcanza el punto C mediante el método más sencillo de cambiar sola-

1.7.70

381102



mente el caudal de hidrocarburos, para conseguir el mismo tiempo de permanencia que en el punto C'. Es evidente que para conseguir la mejora de selectividad hacia la gasolina de la presente Invención, el tiempo de permanencia y la distribución de caudales de vapor de agua y de hidrocarburo para conseguir dicho tiempo de permanencia, son interdependientes y representan una combinación crítica para los propósitos de control del proceso.

Si bien el efecto de la presión parcial de esta Invención, tiende a aumentar la selectividad hacia la gasolina, existe un efecto en competencia, en un proceso de cracking, que tiende a enmascarar el efecto de la presión parcial. Este efecto en competencia surge debido al depósito de carbón sobre el catalizador. A medida que la cantidad de carbono sobre el catalizador aumenta, disminuye la selectividad hacia la gasolina. Cuanto mayor es el peso molecular del hidrocarburo de alimentación, mayor es el efecto en competencia, del carbono sobre el catalizador, dado que los componentes de peso molecular elevado tienden a ser altamente aromáticos y los componentes aromáticos producen más coque en el cracking que los no aromáticos. De los compuestos aromáticos, los compuestos polinucleares no solamente se rompen a una velocidad menor, si no que también tienen una selectividad mucho mayor hacia C_2 y gases más ligeros, así como hacia coque, mientras que los compuestos mono- y di-aromáticos y las cadenas laterales alcoholadas de los naftenos, tienden, no solamente a romperse a una velocidad mayor, si no a exhibir también la selectividad más alta hacia la gasolina. Por consiguiente, los componentes hidrocarbura-



64 100

5 dos más pesados deben ser sometidos a un tiempo de permanencia reducido, tal como solamente unos 0,5 a 1,5 - segundos, al objeto de limitar el cracking de los mismos, tanto como sea posible, a las cadenas laterales parafínicas y a los compuestos mono- y di-aromáticos en general.

10 Conforme a esta Invención, el hidrocarburo de alimentación se fracciona, y una fracción de peso molecular relativamente inferior, capaz de ser transformada por cracking en gasolina, se carga con catalizador regenerado a un reactor, mientras que una fracción de peso molecular relativamente más alto, capaz de ser transformada por cracking en gasolina, se carga con catalizador regenerado a otro reactor separado. De esta manera las

15 fracciones de alimentación de hidrocarburo relativamente ligera y pesada, son sometidas a cracking en ausencia una de otra, Aun cuando cada fracción de la alimentación se somete a cracking en la presencia de un diluyente vapor para disminuir su presión parcial, la fracción de alimentación pesada es sometida al cracking en

20 presencia de una cantidad mucho mayor de diluyente o de una proporción de diluyente a hidrocarburo mayor, que la de la fracción de alimentación ligera, al objeto de conseguir tanto una presión parcial mucho más baja como un tiempo de permanencia mucho más bajo, en el reactor de la alimentación pesada. Si bien el tiempo de permanencia en el reactor de la alimentación más ligera puede ser superior a 2 ó 3 segundos, el tiempo de permanencia en el reactor de la alimentación más pesada es generalmente

25 de 1,5 ó 2 segundos, o menos.

30



Seemuestra más adelante que la división de la alimentación hidrocarbonada total en fracciones de peso molecular relativamente alto y relativamente bajo, como se ha indicado, proporciona una selectividad aumentada hacia la gasolina en el sistema combinado, como se compara cargando un hidrocarburo de intervalo total, sin dividir, a un solo reactor. Los datos presentados más adelante muestran que un depósito de carbono denso, sobre el catalizador (tal como es aportado por una alimentación pesada) es un perjuicio mayor para la selectividad de la gasolina cuando se somete a cracking una alimentación de zona de ebullición relativamente baja, que cuando se somete a cracking una alimentación de zona de ebullición relativamente alta, aunque hay perjuicio con ambas. Por consiguiente, se consigue una neta ventaja, en términos de selectividad de gasolina, permitiendo que la alimentación de peso molecular bajo sufra el cracking en ausencia de la alimentación pesada. También se muestra más adelante, que la alimentación pesada sobre el cracking a una velocidad mayor y una selectividad a la gasolina inferior, que la alimentación más ligera. Utilizando reactores separados, puede introducirse una proporción mucho mayor de vapor diluyente a alimentación hidrocarbonada en el reactor pesado, en comparación con el reactor ligero, tendiendo por consiguiente, no solo a disminuir el tiempo de permanencia de la alimentación pesada respecto al de la ligera (disminuyendo ventajosamente, por tanto, la conversión de la alimentación pesada), si no también tendiendo a aumentar la selectividad de la gasolina (tendiendo, por ello, a superar la desventaja de selectividad



debida al depósito de carbono, denso, en el reactor -
pesado). Se ve que el carbono sobre el efecto catalíti-
co y los efectos de la presión de vapor, descritos, son
dependientes entre sí y se manejan para colaborar y fa-
vorecer la selectividad de la gasolina en el sistema -
5 global.

En cualquier proceso en particular, los vato-
res del rendimiento en gasolina y del tiempo de permanen-
cia, que engloban la ventaja de selectividad hacia la -
10 gasolina de la presente Invención, dependen de muchas -
variables peculiares del proceso en particular. Estas -
variables incluyen el catalizador particular que se em-
plea, el nivel de carbono sobre el catalizador regenera-
do, la actividad y/o la selectividad catalítica, la tem-
15 peratura, las características refractarias de la alimen-
tación, etc. La extensión de la mejora de selectividad
de esta Invención puede ser tan baja como medio por --
ciento a uno por ciento, o tan alta como tres a cinco -
por ciento, lo que depende de la relación de vapor dilu-
yente a alimentación hidrocarbonada, a la entrada del
20 reactor. Cuando la gasolina es el producto más económi-
camente deseable de la operación de cracking, el valor -
económico de una mejora de selectividad aún del medio -
al uno por ciento, recuperada redmente como efluente, es
25 considerable en una unidad de reactor comercial que tra-
te 100.000 ó 150.000 barriles por día, de alimentación
hidrocarbonada (un barril contiene 159 litros).

La temperatura de reacción, según esta Inven-
ción, es de unos 482°C por lo menos. El límite superior
30 puede ser de unos 593°C o más. El intervalo de tempera--



tura preferido es el de 510 a 560°C. La presión total -
de reacción puede variar ampliamente y puede ser, por -
ejemplo, de 0,35 a 3,5 kilogramos por centímetro cuadra-
do, manométricos, o, preferentemente, de 1,4 a 2,1 kilo-
5 gramos por centímetro cuadrado, manométricos. El tiempo
de permanencia máximo es de 5 segundos, y, para la mayo-
ría de las cargas, el tiempo de permanencia será de 1,5
ó 2,5 segundos, aproximadamente, o, menos comunmente, de
3 ó 4 segundos. Para cargas de peso molecular alto que
10 son ricas en compuestos aromáticos, podría ser adecuado
un tiempo de permanencia de 0,5 a 1,5 segundos, al obje-
to de romper compuestos mono- y di-aromáticos y naftenos,
que son los compuestos aromáticos que se rompen más fá-
cilmente y que producen el rendimiento más elevado en -
15 gasolina, pero ha de terminarse la operación antes de -
que tenga lugar un cracking apreciable de compuestos po-
liaromáticos, ya que estas sustancias producen altos ren-
dimientos de coque y gases de C_2 y más ligeros. La rela-
ción longitud a diámetro del reactor puede variar amplia-
20 mente, pero el reactor debe ser alargado para proporcio-
nar una velocidad lineal alta, tal como de 7,6 a 22,9 -
metros por segundo, y a este fin es adecuada una relación
de longitud a diámetro por encima de 20 ó 25. El reactor
puede tener un diámetro uniforme o puede estar provisto
25 de una disminución gradual o un aumento, paso a paso, en
el diámetro a lo largo del camino de reacción, para man-
tener una velocidad casi constante a lo largo del camino
de flujo. La cantidad de diluyente puede variar, según -
sea la proporción deseada de hidrocarburo a diluyente, -
30 para propósitos de control. Si el diluyente empleado es



vapor de agua, una cantidad típica a cargar puede ser -
 del 10 por ciento en volumen, aproximadamente, que es al-
 rededor del 1 por ciento en peso, basada en la carga hi-
 drocarbonada. Una proporción adecuada, pero no limitati-
 va, de gas diluyente, tal como el vapor o el nitrógeno,
 a alimentación hidrocarbonada nueva, puede ser de 0,5 a
 10 por ciento en peso.

Los catalizadores zeolíticos son sustancias ca-
 talíticas sumamente adecuadas, conforme a esta Invención,
 Puede emplearse una mezcla de zeolitas naturales y sinté-
 ticas. También es adecuada como catalizador una mezcla --
 de organosilicatos zeolíticos cristalinos con sílice-alú-
 minas amorfas no zeolíticas. Cualquier catalizador que -
 contenga material zeolítico o, por otra parte, que pro-
 porcione un rendimiento máximo en gasolina, transitorio,
 dentro de un tiempo de permanencia de 5 segundos, es ade-
 cuado. El tamaño de partícula del catalizador debe hacer-
 le capaz de fluidización como fase dispersa, en el reac-
 tor. Tamaños de partícula de catalizadores fluidos, tí-
 picos y no limitativos, son los siguientes:

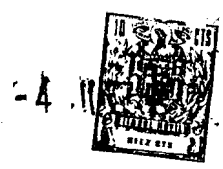
Tamaño (micras)	<u>0-20</u>	<u>20-45</u>	<u>45-75</u>	<u>75</u>
Peso por ciento	0-5	20-30	35-55	20-40

Estos tamaños de partícula son habituales y no
 son peculiares de esta Invención. Una proporción en peso
 adecuada de catalizador a carga oleosa total, es de 4:1,
 aproximadamente, a 12: 1, ó 15:1 ó aún 25:1, aproxima-
 damente, por lo general, o 6:1 a 10 : 1, preferentemente.
 La alimentación hidrocarbonada nueva se pre-calienta, -
 generalmente, a una temperatura comprendida entre unos -
 316° y unos 371° C, pero por lo general no es vaporizada



durante el precalentamiento, y el calor adicional requerido para conseguir la deseada temperatura en el reactor se comunica mediante el catalizador regenerado, caliente.

5 La proporción en peso de catalizador a hidrocarburo en la alimentación se varía para efectuar variaciones en la temperatura del reactor. Además, cuanto mayor es la temperatura del catalizador regenerado menos catalizador se requiere para conseguir una temperatura de reacción dada. Por consiguiente, una temperatura -
10 alta del catalizador regenerado permite mantener por bajo el nivel de densidad del reactor, muy bajo, y ayudar por tanto a evitar el contramezclado en el reactor. Por lo general, la regeneración del catalizador puede tener
15 lugar a una temperatura elevada, de unos 671°C o de unos 677°C, o más, para disminuir el nivel de carbono sobre el catalizador regenerado desde aproximadamente 0,5 a -
20 1,5, hasta aproximadamente 0,05 a 0,3 por ciento en peso. A las relaciones usuales de catalizador a aceite en la
25 alimentación, la cantidad de catalizador es más que suficiente para conseguir el efecto catalítico deseado y, por tanto, si la temperatura del catalizador es alta, la proporción puede disminuirse con seguridad sin perjudicar a la conversión. Ya que los catalizadores zeolíticos
30 son particularmente sensibles al nivel de carbono sobre el catalizador, la regeneración tiene lugar ventajosamente a temperaturas elevadas, al objeto de disminuir el nivel de carbono sobre el catalizador hasta el límite establecido o más bajo. Además, dada que una función primaria del catalizador es la de contribuir al calentamiento



to del reactor, para cualquier temperatura del reactor
deseada, cuanto mayor sea la temperatura de la carga -
catalítica, menos catalizador se requiere. Cuanto más -
baja sea la proporción de carga catalítica, más baja será
5 la densidad del material en el reactor. Como se ha indi-
cado, las densidades bajas en el reactor ayudan a evitar
la contramezcla.

La velocidad lineal en el reactor, sin ser -
tan alta que provoque turbulencia y una contramezclado
10 excesivo, debe ser lo suficientemente alta para que no -
tenga lugar sustancialmente una acumulación del cataliza-
dor en el reactor ya que tal acumulación conduciría, por
sí misma, a contramezcla. (Por tanto, la relación en pe-
so de catalizador a aceite, en cualquier posición a lo
15 largo de todo el reactor es aproximadamente la misma que
la proporción en peso de catalizador a aceite en la car-
ga). Dicho de otra forma, el catalizador y el hidrocarburo
en cualquier posición lineal a lo largo del camino -
de reacción, fluyen ambos concurrentemente a la misma -
20 velocidad lineal, aproximadamente, evitando por consiguien-
te la pérdida significativa de catalizador respecto a -
hidrocarburo. Una acumulación de catalizador en el reac-
tor, conduce a un lecho denso y a una contramezcla que
a su vez aumenta el tiempo de permanencia en el reactor
25 para una parte al menos de del hidrocarburo de carga e -
induce post-cracking. El evitar una acumulación de cata-
lizador en el reactor, da como resultado una proporción
muy baja de catalizador en el reactor, lo que lleva asu
vez a una velocidad espacial elevada. Por consiguiente
30 una velocidad espacial de mas de 100 ó 120 partes en peso

1.7.70



- 4

de hidrocarburo por hora, por parte en peso de catalizador, es sumamente deseable. La velocidad espacial no debe ser inferior a 35 y puede ser tan elevada como 500. Debido a la baja cifra de catalizador y proporción baja de carga de catalizador a hidrocarburo, la densidad del material a la entrada del reactor en la zona donde se carga la alimentación, puede ser solamente de unos 16 hasta menos de 80 kilogramos por metro cúbico, aunque estos intervalos no son limitativos. Es deseable una densidad de entrada, en la zona donde se cargan la alimentación de peso molecular bajo y el catalizador, inferior a 64 ó 72,1 kilogramos por metro cúbico, ya que este intervalo de densidad es demasiado bajo para comprender sistemas de lecho denso que inducen la contramezcla. Aunque la conversión decrece, con una disminución en la densidad de entrada, a niveles muy bajos, se ha encontrado que la extensión del post-cracking es una faceta más limitativa que la conversión total de la alimentación nueva, aún a una densidad de entrada de menos de 64 kilogramos por metro cúbico. A la salida del reactor la densidad será, aproximadamente, la mitad de la densidad a la entrada, debido a que la operación de cracking produce aproximadamente un aumento de cuatro veces en los moles de hidrocarburo. La disminución en la densidad a través del reactor puede ser una medida de la conversión.

Puede emplearse una extensa variedad de cargas oleosas hidrocarbonadas. Una carga adecuada es un gasoil que hierve en el intervalo de 221^oa 593^oC. Del 5 al 20 por ciento de la carga nueva puede hervir por encima de este intervalo. Puede cargarse algo de aceite residual



- 4

Puede emplearse un grado de reciclo del 0 al 5 por ciento. Por lo general, el reciclo comprenderá aceite de más de 343°C partiendo del producto de la zona de destilación que contiene papilla catalítica. Si no hay arrastre de catalizador, puede omitirse el reciclo.

EJEMPLO 1

Se llevaron a cabo una serie de ensayos que ilustran el efecto que tiene la reducción de la presión parcial del hidrocarburo sobre la selectividad hacia gasolina desbutanizada y a la producción de productos líquidos de más de C₃. Los ensayos fueron efectuados en un reactor alargado y se redujo la presión parcial del hidrocarburo mediante la adición de vapor de agua y nitrógeno con el hidrocarburo de carga. Las condiciones de los diversos ensayos fueron las siguientes:

Análisis de la carga

	Peso específico: °API	25,6
20	Azufre: Peso por ciento	0,8
	Residuo de carbono Ramsb.: Peso por ciento	0,42
	Destilación en vac. (corresp. a 760 mm Hg) °C a	
25	10%	304
	30%	367
	50%	408
	70%	453
	90%	521
30	C (tanto por ciento de átomos aromáticos)	0,18

1.7.70

381102



Catalizador

Zeolita (50-60
2Horas de Activi-
dad Kellogg)

Condiciones de cracking

	Temperatura: °C	510
5	Tiempo de contacto: segundos	0,1 - 2,0
	Relación catalizador a aceite	6,5 - 9,0
	Reciclo	Ninguno
	Presión total en el tubo ascendente: Kg/cm ² man.	1,6 - 2,1
10	Composición del gas en el tubo ascen- dente (entrada)	
	Moles por ciento	
	Hidrocarburo	5-80
	Vapor de agua	5-90
	Nitrógeno	2-31

Los resultados de los ensayos están ilustrados en la Fi-
15 gura 2 en la que el rendimiento en gasolina desbutaniza-
da y el rendimiento total en líquidos de más de C₃, am-
bos indicados como tanto por ciento en volumen de ali-
mentación nueva, se ha representado frente a la conver-
sión total a diversas presiones parciales de hidrocarburo
20 ro en el sistema y a diversos tiempos de permanencia. Los
intervalos de presión dados frente a las gráficas, indi-
can la presión parcial en el sistema, de todos los vapo-
res de hidrocarburo, transformados en el cracking y sin
transformar, siendo el resto de la presión del reactor -
25 debida al nitrógeno y al vapor de agua, empleándose am-
bos, nitrógeno y vapor de agua, en todos los ensayos. --
Para cada presión parcial, los datos de conversión se in-
dican para uno o más tiempos de permanencia.

30 Como se indica en la figura 3, a cualquier ni-
vel de conversión dado la selectividad hacia la gasolina



así como hacia el líquido total de más de C₃, aumenta a medida que disminuye la presión parcial del hidrocarburo. Tomando un nivel de conversión del 50 por ciento, a título de ejemplo, cuando la presión parcial de hidrocarburo es de 1,1-1,4 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos, el rendimiento en gasolina es del 47,5 por ciento: cuando la presión parcial de hidrocarburo es de 0,7-0,98 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos el rendimiento en gasolina aumenta hasta casi el 50 por ciento; y cuando la presión parcial de hidrocarburo es de 0,14-0,35 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos, el rendimiento en gasolina aumenta todavía más hasta el 51,5 por ciento, aproximadamente, ventajosamente, una mayor mejora en la selectividad hacia la gasolina, tuvo lugar al reducir la presión parcial de hidrocarburos desde 1,1-1,4 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos hasta 0,7 - 0,98 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos, que la que tuvo lugar al reducir la presión parcial de hidrocarburos desde 0,7 - 0,98 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos hasta el muy bajo nivel de presión parcial de 0,14 - 0,35 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos. Esto muestra que la mejora de selectividad hacia la gasolina de esta Invención, tuvo efecto en un grado muy significativo, en la etapa inicial de reducción de la presión parcial, de los ensayos, y el efecto no fué tan grande, pero todavía fué apreciable, en la segunda etapa de reducción de la presión parcial de los ensayos.

5
10
15
20
25
30

1.7.70

381102



EJEMPLO 2

Se efectuaron ensayos para esclarecer la ventaja de un catalizador de silicato aluminico de zeolita cristalino, sobre un catalizador de sílice-alúmina amorfo, en un sistema de cracking catalítico fluido. Ambos catalizadores fueron ensayados bajo condiciones de velocidad espacial lo suficientemente bajas para que se formara en el reactor un lecho denso. Los resultados están indicados en la Tabla 1.

5

TABLA 1

10

<u>Carga</u>			
	Factor de caracterización	12,09	11,95
	Peso específico: gAP	29,7	29,4
	Azufre: Por ciento	0,42	0,36
	Viscosidad, SUS a: °C		
15	54	60,3	--
	66	51,1	--
	99	38,6	37,3
	Residuo de carbono,		
	Ramsb: Por ciento ASTM D524	0,23	0,21
20	Punto de anilina: °C	87	84
	Número de bromo, D1159	2,8	3,0
	Punto de fluidez, D97: °C	32	--
	Nitrógeno: PPM	710	450
	Metales: PPM		
25	Vanadio	0,2	0,4
	Níquel	0,2	0,1
	Destilación en vacío (corres. a		
	760 mm Hg)		
	Más de 10% a: °C	298	291
30			

1.7.70

381102



	30%	348	328
	50	396	371
	70	452	432
	90	525	504
5	95	526	533

Catalizador

100 por cien de sílice-ald- mina amorfa 60 por ciento de zeolita, 40 por ciento de sílice-alúmina.

10	Actividad Kellogg (2 horas)	33,8	50,6
----	-----------------------------	------	------

Condiciones de funcionamiento: Reactor

	Velocidad de alimentación nueva: Barriles por día (B/D)	13.571	13.704
15	Temperatura del lecho del reactor: °C	497	502
	Temperatura de precalentamiento de la alimentación: °C	371	343
	Presión en el lecho del reactor: Kgs/cm ² . man.	0,805	0,77
	Velocidad espacial (Alimentación total): Peso/hora/peso	3,94	3,07
20	Relación de catalizador a aceite (Alimentación total): Peso/Peso	12,5	9,8
	Reciclo: Tanto por ciento en volumen de alimentación nueva	74,3	31,4
	Carbono sobre el catalizador regenerado % en peso	0,4	0,38
25	Conversión: % en volumen de alimentación nueva	75,5	85,5

Condiciones de funcionamiento: Regenerador

	Temperatura de regeneración del lecho: °C	616	630
	Aire de regeneración total: 1000 kg/Hr	69,7	75,62
30	Kg de coque quemados/kg. Aire: Peso/Peso	0,087	0,083



Rendimientos: % en volumen de Alimentación nueva

	Gasolina desbutanizada	47,5	61,0
	Butano-Butano	21,1	21,6
	i-butano	7,6	10,3
5	n-butano	2,1	1,7
	Butanos	11,6	9,6
	Propileno		
	Propano	4,2	5,7
	Propileno	8,5	5,9
10	Recuperación líquida total	105,9	108,7
	C ₂ y gases más ligeros: % en peso	4,4	2,9
	Coque: % en peso	7,73	7,8

Verificaciones

15	En motor, puro	---	81,3
	En motor, + 3 cc de PTE	86,1	89,4
	En planta de Investigación, pura	94,0	93,4
	En planta de Investigación, +3 cc de PTE	100,4	98,3

20 Como se muestra en la Tabla 1, el sistema de catalizador zeolítico exhibía una conversión del 85,5% comparada a solamente el 75,5% para el catalizador amorfo. Además, el sistema de catalizador zeolítico mostró un 61,0 por ciento de rendimiento en gasolina, comparado con solamente el 47,5 por ciento de rendimiento en gasolina obtenidos con el catalizador amorfo. Sin embargo, aún cuando el rendimiento total en hidrocarburos de C₃ y C₄ es aproximadamente el mismo para el catalizador zeolítico y el amorfo, la proporción de estos hidrocarburos de C₃ y C₄ que son oléfinicos, es inferior cuando se uti-



liza un catalizador de zeolita en estos ensayos. Esto -
 es una desventaja que surge al utilizar un catalizador
 de zeolita con tiempos de permanencia aumentados, en un
 lecho catalítico denso, dado que las olefinas de C₃ y C₄
 5 son útiles para la producción de alcoholados que pueden
 mezclarse con la gasolina obtenida directamente mediante
 cracking, para mejorar su índice de octano.

EJEMPLO 3

10 Se llevaron a cabo otros ensayos para aclarar
 el empleo del mismo tipo de catalizador zeolítico emplea-
 do en el Ejemplo 2 para el cracking catalítico fluido,
 no solo a tiempos de residencia relativamente altos, que
 implican velocidades espaciales lo bastante bajas para
 15 permitir formar en el reactor un lecho catalítico denso,
 sino también a tiempos de permanencia muy bajos, dentro
 del intervalo de esta Invención, en que la velocidad a -
 través del reactor es lo suficientemente alta para que -
 20 no tenga lugar formación de lecho dentro del reactor y
 por consiguiente no haya contramezcla debida a la forma-
 ción del lecho. Los resultados se indican en la Tabla -
 2.

TABLA 2

25	<u>Ensayo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	Catalizador	Zeolita	Zeolita	Zeolita	Zeolita
	Formación de lecho catalítico	Si	No	Si	No
	Temperatura de cracking °C	510	510	538	530

30
 1.7.70

381102



(continuación)

	Velocidad espacial (Alimentación total)	19,2	Superior a 100	19,3	Superior a 100
	Tiempo de contacto: Segundos				
		lecho contra- mezcla	0,5	lecho contra- mezcla	2,0
5	Reciclo: % en volumen	2,4	5,3	Ninguno	Ninguno
	Conversión: % en volumen	72,8	77,1	76,2	80,9
	Rendimiento: % en volumen de alimentación nueva				
	C ₃ Total	9,9	10,4	11,7	11,3
10	C ₃ ⁺	6,6	6,7	7,5	9,0
	C ₄ Total	14,2	16,0	15,8	17,7
	C ₄ ⁺	6,8	7,6	8,0	7,8
	Gasolina desbutanizada	55,8	60,2	56,2	63,8
	C ₅ ⁺	4,8	4,8	5,0	4,3
15	C ₆ ⁺ Gasolina	44,2	47,9	44,8	50,8
	Total líquido de C ₃ ⁺	106,8	109,5	107,5	111,9
	C ₂ y más ligero: % en peso	3,6	2,5	4,1	2,1
	Coque: % en peso	5,6	6,0	5,0	4,5
	Octano de la gasolina				
20	En motor, pura	79,3	79,6	80,6	79,3
	En motor, +3 cc de PTE	85,4	86,2	86,4	86,3
	En planta de Investiga- ción, pura	92,3	92,6	93,5	91,4
25	En planta de Investiga- ción +3 cc de PTE	100,2	99,6	99,5	98,7

Una comparación de los Ensayos 1 y 2 de la Tabla 2, ambos llevados a cabo a 510°C, muestra el efecto perjudicial de prolongar el tiempo de permanencia cuando se emplea un catalizador zeolítico. El tiempo de permanencia del Ensayo 2 fué solamente de 0,5 segundos y todavía



mostraba un rendimiento más alto en gasolina y un rendimiento inferior en compuestos de C_2 y más ligeros que el Ensayo 1, en el que el tiempo de permanencia fué considerablemente más largo, debido a una velocidad espacial inferior ya que surgió contramezcla en el lecho catalítico denso. Una comparación de los Ensayos 1 y 2 muestra que un tiempo de permanencia prolongado da lugar a post-cracking, que disminuye el rendimiento en gasolina y aumenta el rendimiento en productos de zona de ebullición inferior a la de la gasolina.

Comparando el Ensayo 3 con el Ensayo 1, involucrando ambos cracking en lecho denso, se ve que elevando la temperatura de cracking desde $510^{\circ}C$ hasta $538^{\circ}C$, se obtuvo un aumento significativo en la conversión, pero muy poco aumento en el rendimiento de gasolina desbutanizada y un mayor rendimiento en compuestos de C_2 y más ligeros, mostrando que el alto grado de post-cracking, que tiene lugar en un sistema de reacción de lecho denso, evita un control efectivo del rendimiento en gasolina, mediante el ajuste de la temperatura.

Comparando el Ensayo 4 con el Ensayo 2, involucrando ambos cracking sin lecho y tiempos de permanencia muy bajos, dentro del intervalo de esta Invención, se ve que elevando la temperatura de cracking desde $510^{\circ}C$ hasta $538^{\circ}C$ se obtiene no solamente un aumento significativo en la conversión si no también un aumento igualmente significativo en el rendimiento en gasolina, junto con un rendimiento más bajo tanto de compuestos de C_2 y más ligeros, como de coque, mostrando que la ausencia relativa de post-cracking a los tiempos de permanencia, -



5 muy bajos, de esta Invención, permite el control del -
 rendimiento en gasolina mediante la regulación de la -
 temperatura. Se aprecia también, que el Ensayo 4 propoo-
 ciona buenos rendimientos en olefinas de C₃ y olefinas -
 de C₄ que son sustancias valiosas para la preparación -
 de gasolina alcoholada.

10 Dado que la Tabla 2 indica que en tiempo de -
 permanencia bajo, el rendimiento en gasolina en sistemas
 de lecho no denso, puede controlarse eficazmente median-
 te la regulación de la temperatura, se deduce que una -
 reducción en la temperatura puede ser útil en caso nece-
 sario en una instalación en funcionamiento para reducir
 el rendimiento en gasolina, como se requiere para la car-
 ga del fraccionador subsiguiente o para disminuir la -
 15 producción de olefinas de C₃ ó de olefinas de C₄. Sin-
 embargo, no importa cual se la temperatura de trabajo, -
 el rendimiento en gasolina a tal temperatura se incremen-
 ta utilizando el método de control de esta Invención.

20 EJEMPLO 4

La Tabla 3 muestra los resultados de cuatro en-
 sayos que incluyen un ensayo basado en el cálculo, que
 aclara el efecto ventajoso sobre el rendimiento en gaso-
 25 lina, que puede conseguirse por fraccionamiento de una -
 alimentación hidrocarbonada de cracking en una fracción
 de peso molecular relativamente alto y una fracción de -
 peso molecular relativamente bajo y sometiendo a cracking
 las fracciones separadamente en presencia de un cataliza-
 30 dor zeolítico. El Ensayo 1 de la Tabla 3 muestra los re-



sultados obtenidos cuando una alimentación hidrocarbona-
da de intervalo total es cargada al fondo de un solo -
reactor. El ensayo 3 muestra los resultados obtenidos -
cuando la alimentación total se fracciona y el 50 por -
5 ciento en volumen más ligero, se carga solo al fondo de
un reactor único. El ensayo 4 muestra los resultados ob-
tenidos cuando el 50 por ciento en volumen más pesado, -
de la alimentación nueva se carga solo al fondo de un -
reactor único. El Ensayo 2 muestra los resultados calcu-
10 lados de un proceso integrado en donde una alimentación
hidrocarbonada total se divide para que el 50 por ciento
en volumen, más ligero, se cargue a un reactor y el 50 -
por ciento en volumen, más pesado, se cargue a otro reac-
tor y los efluentes de los dos reactores se combinan. -
15 Todos los ensayos fueron hechos a una velocidad lo sufi-
cientemente baja para que se formara un lecho denso de -
catalizador fluido. Todos los ensayos fueron efectuados
a la misma presión parcial de hidrocarburo en la entrada
del reactor.

5

10

15

20

25

1.7.70

381102

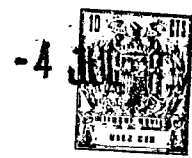


TABLA 3

	<u>Ensayo 1</u>	<u>Ensayo 2</u>	<u>Ensayo 3</u>	<u>Ensayo 4</u>
Catalizador	Zeolita-Lecho	Zeolita-Lecho	Zeolita-Lecho	Zeolita-Lecho
Carga	Intervalo total sin dividir	Dividida Rendimiento total - calculado obtenido de ambas corrientes	Ligera 50 por ciento en volumen solamente de la alimentación de intervalo total	Pesada. 50 por ciento en volumen, solamente de la alimentación de intervalo total.
<u>Análisis de la carga:</u>				
Peso específico: ρ API	25,6	25,6	30,5	21,4
Azufre: % en peso	0,8	0,8	0,65	1,00
Residuo de carbón Ramsb: % en peso	0,42	0,42	0,09	0,73
Dest. Vac. (corresp. a 760 mm Hg) ρ C a 10% en volumen	304	304	271	432
30	367	367	332	444
50	408	408	348	467
70	453	453	362	494
90	521	521	378	547
C_A - Porcentaje de átomos totales que son átomos aromáticos	0,18	0,18	0,17	0,20
<u>Condiciones de funcionamiento:</u>				
Temperatura: ρ C	504	504	504	504
Velocidad Espacial (Alimentación Total) Peso/Hr./Peso	6,2	6,2	6,2	6,2



TABLA 3 (Continuación)

	<u>Ensayo 1</u>	<u>Ensayo 2</u>	<u>Ensayo 3</u>	<u>Ensayo 4</u>			
<u>Condiciones de funcionamiento (continuación):</u>							
Relación catalizadora aceite (Alimentación Total)	7,9	8,0	8,1	8,0			
Reciclo de aceite en la papi lla: % en volumen de alimen tación nueva.	5,2	5,0	--	9,9			
Carbón sobre el catalizador agotado: % en peso	1,22	1,25	0,93	1,55			
Carbón sobre el catalizador regenerado: % en peso de gasoil	0,3	0,3	0,3	0,3			
% en volumen de alimentación nueva	80,6	82,8	80,7	85,2.			
<u>Rendimiento: % en volumen de alimentación nueva</u>							
Gasolina desbutanizada	58,8	59,8	60,4	59,1			
Butano-Buteno	16,3	17,0	16,2	17,7			
Isobutano	8,0	8,7	9,1	8,3			
n-Butano	2,1	2,2	2,2	2,1			
Butenos	6,2	6,2	4,9	7,3			
Propano-Propileno	11,0	11,3	10,5	12,1			
Propano	4,7	5,0	4,8	5,2			
Propileno	6,3	6,3	5,7	6,9			
Gas Oil Cat. Ligero	14,2	12,2	19,3				
Aceite decantado	5,2	5,0	--	9,9			
Total	105,5	105,3	106,4	103,7			
Gas, C ₂ and más ligeros: % en peso	4,0	4,0	3,5	4,4			
Coque: % en peso	8,6	12,6	9,0	13,0	9,1	12,5	16,9
H ₂ S: % en peso.	0,2	0,2	0,1	0,2			

381102



Comparando el Ensayo 3 y el Ensayo 1 de la Tabla 3, se ve que el someter a cracking la carga ligera sola, da por resultado aproximadamente la misma conversión que se obtuvo con una carga de intervalo total, pero a un rendimiento en gasolina significativamente superior, lo que indica una mayor selectividad hacia la gasolina, Además, el nivel promedio de carbono sobre el catalizador en el Ensayo 3 fué de 0,93 menos 0,3, o solamente de 0,63 por ciento, mientras que el nivel promedio de carbono sobre el catalizador en el Ensayo 1 fué de 1,22 menos 0,3 ó 0,92 por ciento. De nuevo, el rendimiento total en compuestos de C₂ y más ligeros más coque, en el Ensayo 3 fué solo del 9,1 por ciento, mientras que el rendimiento total en compuestos de C₂ y más ligeros más coque, en el Ensayo 1 fué del 12,6 por ciento. En todos estos aspectos el cracking de la fracción ligera, por sí mismo, es superior al cracking de una carga de intervalo total.

Resultados opuestos están indicados comparando el Ensayo 4 con el Ensayo 1, donde se vé que el someter a cracking la carga pesada sola, da como resultado una conversión mucho más alta que la que se obtuvo con una carga de intervalo total, pero a solamente un rendimiento en gasolina ligeramente mayor, lo que indica una selectividad hacia la gasolina mucho más baja. Además, el nivel promedio de carbono sobre el catalizador en el Ensayo 3 fué de 1,55 menos 0,3 ó 1,25 por ciento, mientras que el nivel promedio de carbono sobre el catalizador en el Ensayo 1 fué solamente de 0,92 por ciento. De nuevo, el rendimiento total en compuestos de C₂ y más ligeros mas co-



que, en el Ensayo 3, fué del 16,9 por ciento, mientras -
que el rendimiento total en compuestos de C_2 y más lige-
tos más coque, en el Ensayo 1, fué solamente del 12,6 -
por ciento. En todos estos aspectos el cracking de la -
5 fracción pesada por si mismo, es inferior al cracking de
una carga de intervalo total.

Ahora, comparando el Ensayo calculado 2 con el
Ensayo 1, se aprecia que los efectos combinados de los
Ensayos 3 y 4, discutidos antes, dan por resultado un -
10 proceso total que es favorable a la selectividad de gaso-
lina, en el que el rendimiento en gasolina aumenta desde
el 58,8 al 59,8 por ciento de la alimentación nueva. Por
consiguiente, la división de la alimentación nueva, como
se describe en este Ensayo, dá como resultado un rendi-
15 miento superior en gasolina y puede cooperar con el efec-
to de la presión del vapor, antes descrito, a aumentar -
el rendimiento en gasolina con una alimentación hidrocar-
bonada nueva, dada.

Se describe un sistema reactor-regenerador ade-
20 cuado, para realizar esta Invención, en referencia a la
Figura 3. El cracking ocurre con un catalizador de zeolít-
ta fluidizado en dos tubos reactores alargados, paralelos,
10 y 12, a los que se donima tubos ascendentes. Cada tubo
ascendente tiene una relación de longitud a diámetro de -
25 más de 20, ó mas de 25, ó, si se desea, los tubos ascen-
dentes pueden tener diferentes relaciones de longitud a
diámetro o diferentes dimensiones y la misma relación. La
alimentación de aceite de hidrocarburo a ser sometido a -
30 cracking, en el conducto 2, se fracciona primeramente en
la columna 4 en una fracción de peso molecular relativa--

1.7.70



mente bajo, que fluye a través del conducto 6, y una -
fracción de peso molecular relativamente alto, que fluye
a través del conducto 8. Las fracciones de peso molecu-
lar bajo y alto, se hacen pasar a través de los preca-
5 lentadores 11 y 12, respectivamente, para calentarlas -
hasta unos 316°C y después se cargan al fondo de los tu-
bos ascendentes 10 y 12, a través de los conductos de -
entrada 14 y 16, respectivamente. Se introduce vapor de
10 agua en cada conducto de entrada de aceite a través de -
los conductos 18 y 20. El vapor de agua se introduce tam-
bién, independientemente, al fondo de cada tubo ascenden-
te a través de los conductos 22 y 24, para ayudar a la
subida, en los tubos ascendentes, del catalizador rege-
nerado que fluye hacia el fondo de cada tubo ascendente
15 a través de los conductos de transferencia 26 y 28.

La proporción de vapor de agua a hidrocarburo,
cargada al tubo ascendente del peso molecular alto, 12,
es de 2 a 10 veces la cargada al tubo ascendente del pe-
so molecular bajo, 10, de manera que la presión de vapor
20 de hidrocarburo a la entrada del tubo ascendente 12, -
es inferior a la existente a la entrada del tubo ascen-
dente 10, y, por tanto, el tiempo de permanencia en el -
tubo ascendente 12, es inferior al tiempo de permanencia
en el tubo ascendente, 10.

25 La carga de aceite de intervalo total, a ser -
sometida a cracking en los tubos ascendentes, es un ga-
soil que tiene un intervalo de ebullición de unos 221° -
a unos 593°C. Como se ha indicado anteriormente, antes
de ser cargado el gasoil se fracciona en una fracción -
30 de peso molecular bajo que se carga al fondo del tubo --



ascendente 10 y una fracción de peso molecular alto, que se carga al fondo del tubo ascendente 12. La cantidad de vapor de agua añadido a cada tubo ascendente puede variar ampliamente. El vapor de agua se añade tanto con -
5 las fracciones de hidrocarburo de peso molecular bajo - como con las de peso molecular ~~alto~~ alto. El catalizador empleado es un silicato aluminico zeolítico fluidizado, y se añade al fondo de cada tubo ascendente. El intervalo de temperatura en cada tubo ascendente es de unos 482 a -
10 593°C, y se controla midiendo la temperatura del producto procedente de los tubos ascendentes y ajustando después la apertura de las válvulas 40 y 42, que regulan la entrada de catalizador regenerado caliente al fondo de cada tubo ascendente. La temperatura del catalizador re-
15 generado es superior a la temperatura de control en los tubos ascendentes, de forma que el catalizador que llega contribuye a calentar la reacción de cracking. La presión del tubo ascendente está comprendida entre 0,7 y -
20 2,45 kilogramos por centímetro cuadrado, manométricos, - aproximadamente. Puede reciclarse una cantidad comprendida entre el 0 y el 5 por ciento de la carga de aceite - a cada tubo ascendente.

El tiempo de permanencia tanto del hidrocarburo como del catalizador, en cada tubo ascendente, es muy pequeño y está comprendido entre 0,5 y 5 segundos. El hidrocarburo de peso molecular inferior está habitualmente
25 en el tubo ascendente 10, durante unos dos segundos, pero el hidrocarburo de peso molecular superior estará por lo general en el tubo ascendente 12, durante no más de un
30 segundo, aproximadamente. La velocidad a lo largo de los

1.7.70



-4

tubos ascendentes es lo suficientemente alta para que no haya pérdida, a ésta sea pequeña, entre el hidrocarburo y el catalizador que fluyen a través del tubo ascendente. Por consiguiente, no se permite la acumulación de lecho de catalizador dentro de los tubos ascendentes, por lo -
5 que la densidad dentro de los tubos ascendentes es muy baja. La densidad dentro de cada tubo ascendente es de - unos 64 kilogramos por metro cúbico, como máximo, en el fondo del tubo ascendente y disminuye a unos 32 kilogra-
10 mos por metro cúbico en la parte superior del tubo ascen- dente. Dado que no se permite la acumulación de lecho - denso de catalizador, dentro de ningún tubo ascendente, la velocidad espacial a lo largo del tubo ascendente es inusualmente alta y posee un intervalo comprendido entre
15 100 y 120 y 600 partes en peso de hidrocarburo por hora por peso instantáneo de catalizador en el reactor. No se permite que tenga lugar una acumulación apreciable del - catalizador dentro del reactor y la cantidad instantánea de catalizador existente dentro de un tubo ascendente se debe a una proporción en peso de catalizador que fluye -
20 a aceite, comprendida entre 4: 1, aproximadamente, y - 15:1, aproximadamente, correspondiendo la proporción en peso a la proporción de alimentación.

El hidrocarburo y el catalizador que salen de
25 la parte superior de cada tubo ascendente se hace pasar a un recipiente común de separación 44. La parte supe- rior de cada tubo ascendente se tapa en 46 y 48 para que la descarga tenga lugar a través de las ranuras laterales 50 y 52, para una dispersión adecuada. Tiene lugar una -
30 separación instantánea entre el hidrocarburo y el catali-



zador en el recipiente de separación. El hidrocarburo que se separa del catalizador es, principalmente, gasolina junto con algunos componentes más pesados y algunos componentes gaseosos más ligeros. El efluente hidrocarbonado pasa a través del sistema de ciclón 54 para separar - los finos del catalizador contenidos en él y se descarga a un fraccionador a través del conducto 56. El catalizador separado del hidrocarburo en el separador 44, cae - inmediatamente por debajo de las salidas de los tubos - ascendentes, de forma que no hay ningún nivel de catalizador en el separador si no solamente en una sección de separación inferior, 58. Se introduce vapor de agua en la sección de separación de catalizador, 58, a través - del rociador 60, para separar los hidrocarburos arrastrados existentes en el catalizador.

El catalizador que deja la sección de separación 58, pasa a través del conducto de transferencia 62 a un regenerador, 64. Este catalizador contiene depósitos de carbono que tienden a disminuir su actividad de cracking y debe hacerse quemar tanto carbono como sea - posible desde la superficie del catalizador. Esta combustión se efectúa introduciendo en el regenerador, a través del conducto 66, aproximadamente la cantidad estequiométrica requerida de aire, necesario para la combustión de los depósitos de carbón. El catalizador entra, desde la sección de separación, en la sección de fondo del regenerador, en una dirección radial y hacia abajo, a través del conducto de transferencia, 62. El gas de combustión que deja el lecho catalítico denso en el regenerador 64, fluye a través de los ciclones 72, -

1.7.70

381102



donde los finos del catalizador se separan del gas de -
combustión, permitiendo que el gas de combustión deje el
regenerador a través del conducto 74 y pase a través de
una turbina, 76, antes de salir para una caldera de ca-
5 lor residual en donde el monóxido de carbono contenido
en el gas de combustión se hace arder para dar dióxido -
de carbono, y efectuar la recuperación de calor. La tur-
bina 76 comprime el aire atmosférico en el compresor de
aire 78 y este aire se carga al fondo del regenerador a
10 través del conducto 66.

La temperatura a lo largo del lecho catalítico
denso en el regenerador, es de unos 677°C. La temperatu-
ra del gas de combustión que deja la parte superior del
lecho catalítico en el regenerador, puede ascender debido
15 a la combustión posterior del monóxido de carbono a dióxido
de carbono. Como se ha indicado, se carga al regene-
rador una cantidad aproximadamente estequiométrica de oxí-
geno, y la razón de esto es la de reducir a un mínimo la
combustión posterior de monóxido de carbono a dióxido de
20 carbono, sobre el lecho catalítico, para evitar daño al
equipo, dado que a la temperatura del gas de combustión
del regenerador, tiene lugar algo de post-combustión. Al
objeto de evitar las temperaturas excesivamente altas en
el gas de combustión del regenerador, debidas a la post-
25 combustión, la temperatura del gas de combustión del re-
generador se controla midiendo la temperatura del gas de
combustión que entra en los ciclones y dejando escapar -
algo del aire puesto bajo presión destinado, por otra --
parte, a ser cargado al fondo del regenerador, a través
30 de la tubería de ventilación, 80, en respuesta a esta -



medida. El regenerador reduce el contenido en carbono -
 del catalizador desde $1 \pm 0,5$ por ciento en peso hasta
 0,2 por ciento en peso o menos. Si se requiere, puede -
 obtenerse vapor a través del conducto 82 para refrige-
 5 rar el regenerador. Se añade catalizador adicional al -
 fondo del regenerador a través del conducto 84. Dos tol-
 vas, 86 y 88, están dispuestas en el fondo del regenera-
 dor para recibir el catalizador regenerado que ha de -
 pasar al fondo de los tubos ascendentes reactores, a -
 10 través de los conductos de transferencia 26 y 28.

La presente solicitud que corresponde a la -
 presentada en Estados Unidos de América, con fecha 25
 de Junio de 1.969, bajo el número 836.382, se acoge a -
 los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-
 15 bre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

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

30
 1.7.70

1.- Un procedimiento para el cracking de una

alimentación hidrocarbonada de gas-oil para transformar-
 la en gasolina, en presencia de un catalizador de crac-
 king zeolítico fluido, caracterizado por dividir dicha
 alimentación hidrocarbonada en fracciones de paso mole-
 5 cular relativamente bajo y relativamente alto, cargar
 dichas fracciones a zonas de cracking separadas, reali-
 zar el proceso en las zonas separadas a una temperatura
 de entre 482º y 593ºC y un tiempo de permanencia menor
 de cinco segundos durante el que el catalizador y el -
 10 hidrocarburo fluyen ambos concurrentemente en todo el
 proceso, en condiciones tales que se evite la formación
 de un lecho catalizador en la corriente de flujo de -
 reacción, introducir un vapor diluyente a las zonas se-
 paradas que reduce la presión parcial de la alimenta--
 15 ción hidrocarbonada y produce un aumento neto en el --
 rendimiento de gasolina libre de butano, y recuperar -
 esta gasolina desbutanizada desde las zonas separadas
 en una magnitud que incluye dicho aumento neto.

2.- Un procedimiento según la reivindicación
 20 1, en el que la presión en las zonas separadas compren-
 dida entre unos 0,35 - 3,5 kilogramos por centímetro -
 cuadrado, manométricos.

3.- Un procedimiento según la reivindicación
 1 o la 2, en el que la velocidad espacial en las zonas
 25 separadas es, al menos, de unas 100 partes en peso de
 hidrocarburo, por hora, por parte en peso de cataliza--
 dor.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las
 reivindicaciones 1-3, en el que la velocidad lineal en
 las zonas separadas está comprendida entre unos 7,62 y

30
 1.7.70



unos 22,86 metros por segundo y la relación de longitud a diámetro en cada zona es superior a 20, aproximadamente.

5 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la proporción en peso de catalizador a aceite que entra en las zonas separadas está comprendida entre 4:1, aproximadamente, y 15:1 aproximadamente, y la proporción en peso de catalizador a aceite en cualquier posición a lo largo del camino -
10 de flujo en las zonas separadas, es aproximadamente la misma que la proporción de entrada.

15 6.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la densidad del material a la entrada de las zonas separadas es no más de aproximadamente 64 kilogramos por metro cúbico.

7.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el vapor diluyente es vapor de agua, nitrógeno, metano o etileno.

20 8.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el vapor diluyente es vapor de agua y está presente en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 10 por ciento en peso, aproximadamente, basada sobre dicha alimentación hidrocarbonada.

25 9.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador se carga a una temperatura de unos 671°C, por lo menos.

30 10.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la corriente efluente se descarga desde las zonas de cracking separadas -

1.7.70



-3 DIC. 1970

en una dirección lateral.

5

11.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tiempo de permanencia en la zona de peso molecular elevado es más corto que el tiempo de permanencia en la zona de peso molecular bajo.

12.- Un procedimiento para el cracking de una alimentación hidrocarbonada de gas-oil para transformarla en gasolina, en presencia de un catalizador de cracking zeolítico fluido.

10

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

Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

-3 DIC. 1970

P.A.

ALBERTO DE...
Por Poder...

21.7.70/RTA.

381102

321.10
381102

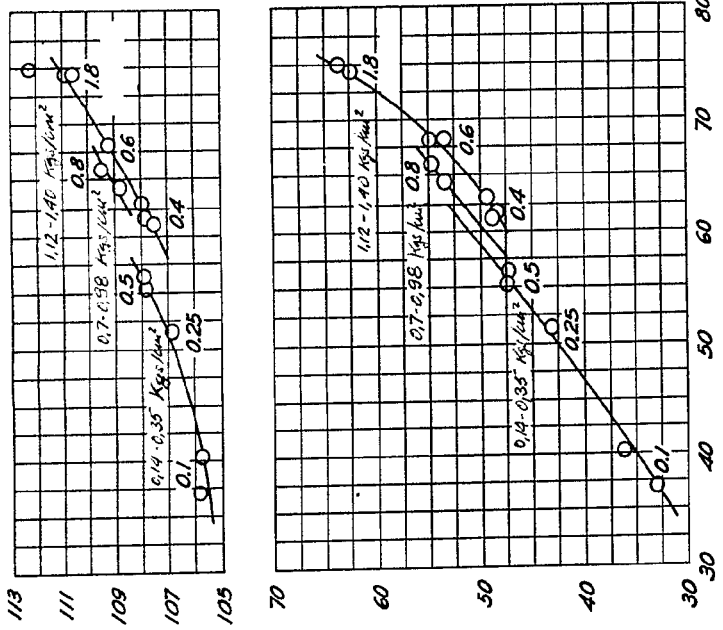


Fig. 2

Fig. 1

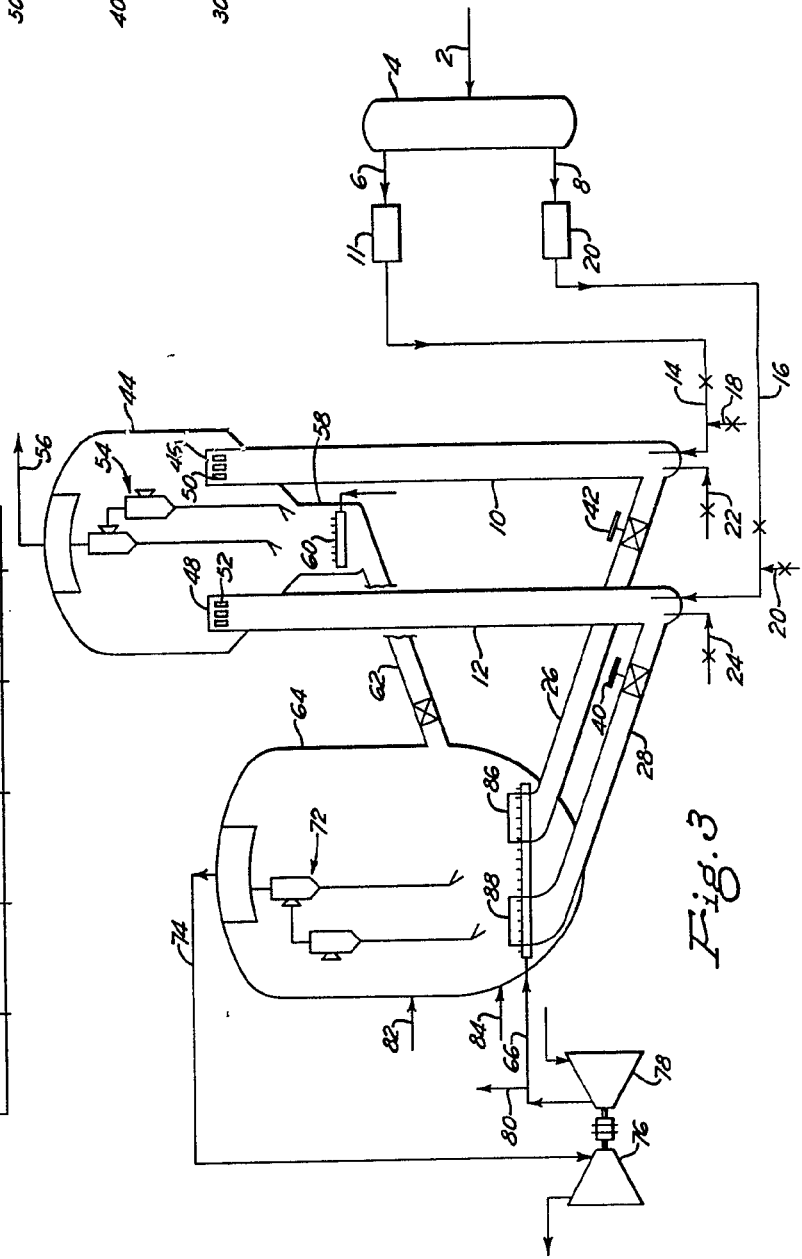
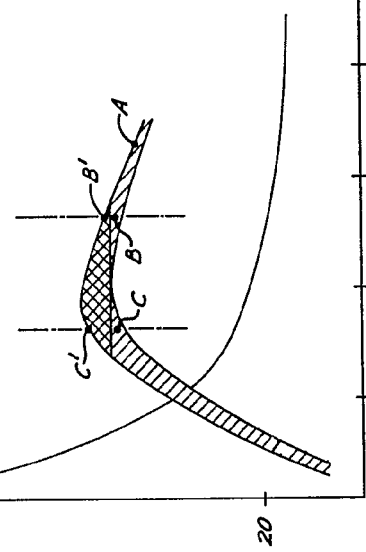


Fig. 3

Over

3,000 1,000

Fig. 1

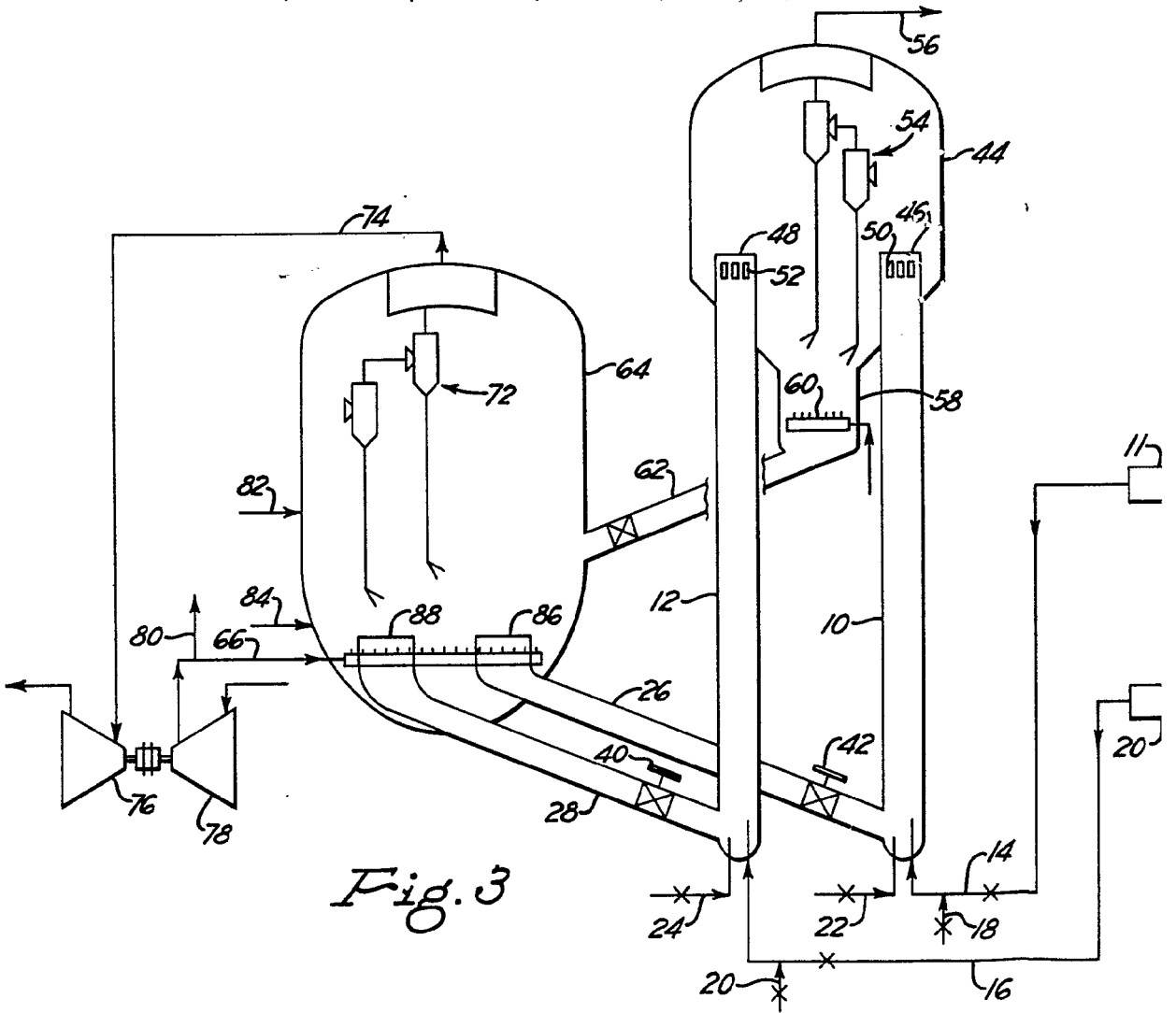
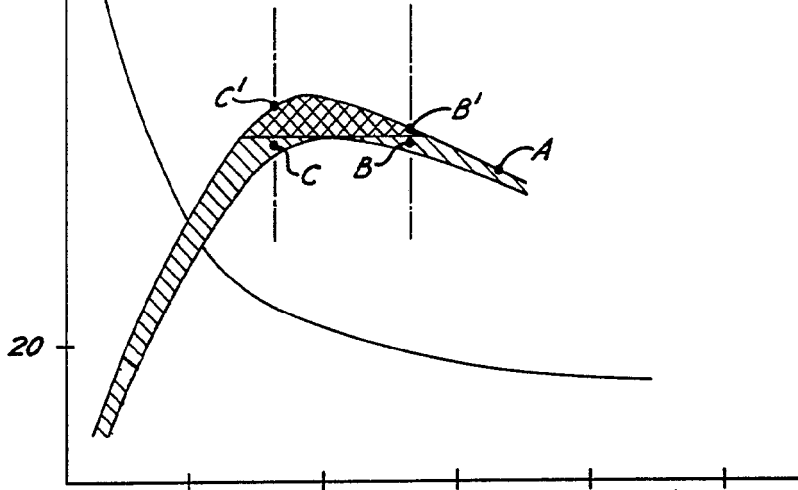


Fig. 3

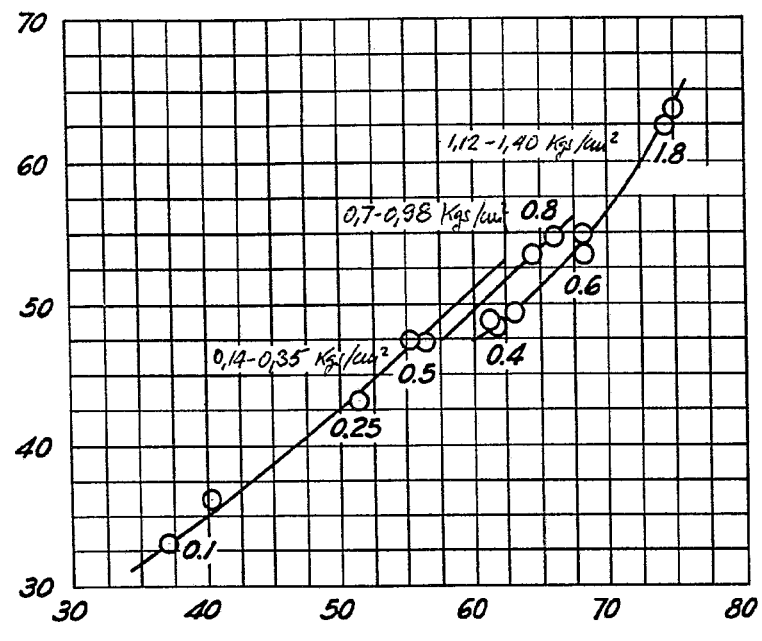
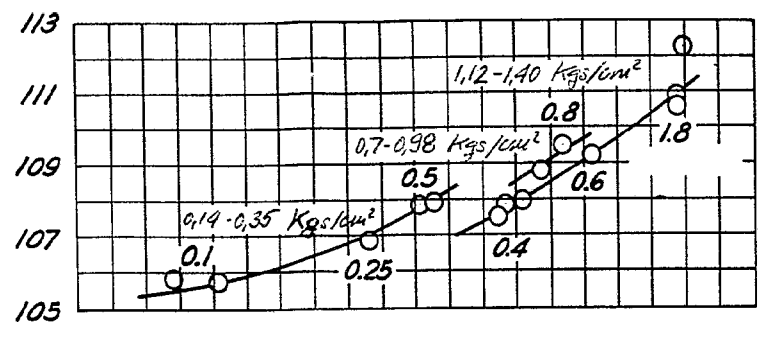
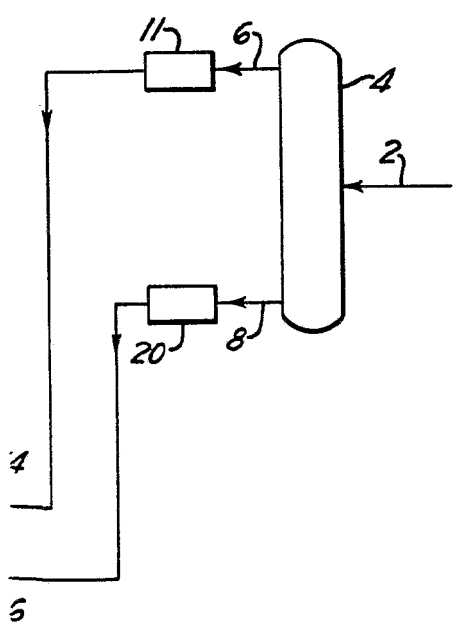


Fig. 2



Over