

407044

P-62.007
Case-1494



MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C10G

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect Roads,
Des Plaines, Illinois 60016, Estados Unidos de
América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION SIMULTANEA DE UN
CONCENTRADO AROMATICO E ISOBUTANO"

(Clase Internacional Clog)

26.10.72

- 1 -

**POOR
QUALITY**

407044



La presente invención se refiere a un procedimiento de varias etapas para la conversión de hidrocarburos cuya zona de ebullición es la de nafta o gasolina, para producir un concentrado aromático y grandes cantidades de isobutano. Más específicamente el concepto inventivo descrito en esta Memoria se refiere a un procedimiento de refinería integrado para producir una gasolina, combustible de motores, sin plomo, de elevado índice de octano.

Se requieren en grandes cantidades para satisfacer la demanda siempre en aumento de diversos productos petroquímicos, hidrocarburos aromáticos principalmente benceno, tolueno, estilbenceno y los diversos isómeros de xileno. Por ejemplo, el benceno puede deshidrogenarse a ciclohexano para utilizar en la fabricación de nilón; el tolueno se utiliza frecuentemente como disolvente y como material de partida para diversos medicamentos, colorantes, perfumes, etc. Una utilización principal de los hidrocarburos aromáticos es como componentes para mezclar con gasolina, a la vista de los valores sumamente elevados del índice de octano de investigación de las mezclas. Por ejemplo, el benceno tiene un índice de octano de investigación neto, de 99, mientras que el tolueno y los restantes hidrocarburos aromáticos tienen un valor superior a 100. El isobutano encuentra un empleo extenso en síntesis orgánicas, como refrigerante y como propulsor de aerosoles, etc. Otros usos incluyen la conversión en isobutenos para emplear en la producción de caucho butílico, resinas de copolímeros con butadieno, acrilonitrilo, etc. Según una realización de la presente invención, el pro

407044

-3 NOV 1972



cedimiento de varias etapas para producir un concentrado aromático e isobutano está integrado en un esquema global de refinería para la producción de una gasolina sin plomo de elevado índice de octano. El concentrado aromático se envía directamente a la gasolina
5 sin plomo mientras que el concentrado de isobutano se somete a alcoholación, con un hidrocarburo olefínico, recuperándose el producto alcoholado habitualmente líquido, como parte de la gasolina.

Investigaciones relativamente recientes sobre las causas y tratamiento de la contaminación ambiental han puesto de manifiesto que más de la mitad del daño ocasionado a la atmósfera proviene
10 de los gases de escape de vehículos y consiste principalmente en hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono. Estas investigaciones han conducido al desarrollo de convertidores catalíticos que, cuando se instalan dentro del sistema de escape de los automóviles,
15 son capaces de convertir más del 90,0% de los componentes nocivos en materiales inofensivos. Al desarrollar estos convertidores catalíticos se aprendió que la eficacia de conversión y la estabilidad del compuesto catalítico seleccionado eran gravemente afectadas cuando los humos de escape resultaban de la combustión de combustibles de motor que contenían plomo. Comparada con la actuación del
20 convertidor catalítico durante la combustión de gasolina neta, sin plomo, la conversión de componentes nocivos y la estabilidad del compuesto catalítico disminuían tanto como 50,0%. Por consiguiente, ha sido reconocido en toda la industria del petróleo así como en los
25 principales países consumidores de gasolina, que debe producirse ga

26.10.72



solina adecuada para su consumo final en los motores de combustión interna corrientes sin requerir la adición de plomo para aumentar el índice de octano y favorecer con ello sus propiedades antidetonantes. También se ha reconocido el hecho de que los hidrocarburos sin quemar y el monóxido de carbono no son las únicas sustancias contaminantes sumamente peligrosas emitidas por los gases de escape de los vehículos. El Japón ha experimentado recientemente un aumento en la incidencia de envenenamiento por plomo, y ha establecido una legislación para disminuir apreciablemente la cantidad de plomo en las gasolinas utilizadas como combustibles de motores.

Una consecuencia natural de la eliminación del plomo de las gasolinas utilizadas como combustible de motores, además de muchas otras, reside en el hecho de que las operaciones del refinado del petróleo necesitarán modificaciones con objeto de producir cantidades grandes de combustibles para motores de elevado índice de octano, sin plomo, en forma económicamente interesante. Un procedimiento de refinado bien conocido y bien documentado, capaz de mejorar significativamente el índice de octano de fracciones cuya zona de ebullición es la de la nafta, es el procedimiento de reformación catalítica. En tal procedimiento, las principales reacciones que mejoran el índice de octano son la deshidrogenación de naftenos, la deshidroisomerización de naftenos, la deshidrociclisación de parafinas y el cracking hidrogenante de parafinas. La deshidrogenación de naftenos es sumamente rápida y constituye la reacción principal que mejora el índice de octano. Con respecto a un alcohol-nafteno de

26.10.72

407044

-3



anillo pentagonal, es necesario en primer lugar efectuar isomeriza-
ción para producir un nafteno de anillo hexagonal, seguido de hi-
drogenación para obtener un hidrocarburo aromático. La aromatiza-
ción de parafinas se consigue por deshidrociclisación de parafinas
5 de cadena normal que tengan al menos seis átomos de carbono por mo-
lécula. La aromatización de parafinas está limitada a la vista del
hecho de que la concentración de compuestos aromáticos crece a me-
dida que el material de carga atraviesa las zonas de reacción de
reformación, disminuyendo con ello la velocidad de deshidrocicli-
10 sación adicional. Por consiguiente se encuentran presentes en el
efluente de producto reformado, parafinas sin reaccionar de índice
de octano relativamente bajo, y disminuyen efectivamente el índice
de octano general del mismo. Estos componentes se toleran corrien-
temente debido a que su susceptibilidad al plomo es relativamente
15 alta.

Cuando se opera a una rigurosidad relativamente alta, los
hidrocarburos parafínicos en el interior de la zona de reacción de
reformación están sometidos a cracking. Aun cuando ésto aumenta par-
cialmente el índice de octano del producto cuya zona de ebullición
20 es la de la gasolina, se producen cantidades sustanciales de mate-
rial normalmente gaseoso. Ya que en la zona de reacción hay presen-
te hidrógeno, el material gaseoso ligero está sustancialmente, com-
pletamente saturado y comprende metano, etano, propano y butano.
A una rigurosidad de reformación relativamente baja, el cracking
25 de la parafina disminuye con el resultado de que se produce una

26.10.72

407044

-3



cantidad aumentada de compuestos saturados de bajo índice de octano. Con el objeto de mejorar la calidad general de la gasolina, o bien se hace necesaria la adición de plomo, o los compuestos saturados de índice de octano bajo deben someterse a tratamiento adicional para producir componentes de índice de octano más alto. Como se ha establecido anteriormente, puede eliminarse el tratamiento adicional de los compuestos saturados aumentando la rigurosidad de las condiciones operatorias en la zona de reacción de reformación catalítica. Este tipo de operación produce un doble efecto, lo que conduce a un aumento en el índice de octano de los productos finales; en primer lugar, se producen componentes aromáticos adicionales de elevado índice de octano y, en segundo lugar, los componentes de bajo índice de octano son, al menos parcialmente, eliminados por conversión o en hidrocarburos aromáticos o en un material ligero normalmente gaseoso. Por consiguiente, los resultados incluyen un rendimiento líquido inferior de gasolina debido tanto al "encogimiento" de tamaño molecular cuando las parafinas y los naftenos se convierten en productos aromáticos, como a la producción de los componentes gaseosos ligeros antes citados. Estos problemas se combinan adicionalmente cuando el resultado final deseado es la producción de una gasolina sin plomo de elevado índice de octano. Según una operación general de refinería, en la que la presente invención está integrada, un sistema de cracking hidrogenante particular está acoplado con un sistema de separación al menos, una unidad de reformación catalítica y una unidad de alcoholación. Como se indica más adelante el resultado final es la

26.10.72

407044

-3



producción de una gasolina sin plomo de elevado índice de octano, sin que vaya acompañado por pérdida sustancial de rendimiento de líquido.

5 Los materiales de carga hidrocarbureados, proyectados para conversión según la presente invención, constituyen fracciones y/o destilados hidrocarbureados cuya zona de ebullición es la de la nafta. "Hidrocarburos cuya zona de ebullición es la de la gasolina" denota en general aquellos hidrocarburos que tienen un punto de ebullición inicial de 38°C al menos y un punto de ebullición final inferior a unos 232°C, e incluye fracciones de zona de ebullición intermedia denominadas frecuentemente en la técnica "nafta ligera" y "nafta pesada". No se pretende limitar la presente invención a un material de carga que tenga una zona de ebullición particular. Es suficiente decir, un material de carga adecuado tendrá, 15 en general, un punto de ebullición superior a unos 38°C y un punto de ebullición final inferior a unos 232°C. El material de carga disminuye en zona de ebullición, mientras se mantiene la estructura cíclica y la producción eventual de compuestos aromáticos, durante la etapa selectiva de cracking hidrogenante. Por consiguiente, pueden 20 tratarse con éxito materiales de carga de zona de ebullición sustancialmente más alta, produciendo un concentrado nafténico de zona de ebullición adecuada para la reformación catalítica. La zona de ebullición precisa de una fracción de nafta dada dependerá de las consideraciones económicas y de tratamiento que prevalecen en el lugar particular en que se encuentra disponible el material de carga. La 25

26.10.72

407044

-3 NOV 1972



5 característica clave de la presente invención es una zona de reacción de cracking hidrogenante particular en donde el material de carga de alimentación nuevo se trata inicialmente para convertir los hidrocarburos parafínicos en cantidades de isobutano sumamente elevadas.

OBJETOS Y REALIZACIONES

10 Un objeto principal de la presente invención es la producción simultánea de hidrocarburos aromáticos y un concentrado de isobutano. Un objetivo corolario reside en la producción de una gasolina combustible de motores, sin plomo, de índice de octano elevado.

Otro objeto de la invención es proporcionar una operación de refinería completa para producir rendimientos elevados de líquido, de una gasolina sin plomo de índice de octano elevado.

15 Por tanto, en una realización, la presente invención lleva consigo un procedimiento para la producción simultánea de un concentrado aromático e isobutano, a partir de un material de carga cuya zona de ebullición es la de la nafta, cuyo procedimiento comprende las etapas de: (a) hacer reaccionar dicho material de carga e hidrógeno en una zona de reacción de cracking hidrogenante, en condiciones de cracking hidrogenante y en contacto con un compuesto catalítico de cracking hidrogenante que consta de un componente de metal nobel del Grupo VIII, o un componente de níquel, y del producto de reacción de alúmina y un haluro metálico de Friedel-Crafts
20 sublimado; (b) separar el efluente de producto de cracking hidroge-

26.10.72

407044

-3 NOV 1972



5 nante que resulta, en una primera zona de separación, para recuperar dicho isobutano y proporcionar un concentrado superior a heptano; y (c) hacer reaccionar dicho concentrado superior a heptano en una zona de reformación catalítica, en condiciones de reformación seleccionadas para convertir hidrocarburos nafténicos en hidrocarburos aromáticos.

10 OTRAS realizaciones de la invención llevan consigo el uso de diversos compuestos catalíticos, condiciones operatorias y técnicas de tratamiento. En una de tales realizaciones la primera zona de separación proporciona un concentrado de pentano/hexano que se hace reaccionar con hidrógeno en una zona de reacción de hidrosomerización en condiciones seleccionadas para producir isómeros de pentano y hexano, recuperándose dichos isómeros como parte de una gasolina sin plomo de elevado índice de octano.

15 En una realización limitada, el concepto de la presente invención está dirigido hacia un procedimiento para la producción de una gasolina sin plomo de elevado índice de octano que comprende las etapas de (a) hacer reaccionar un material de carga cuya zona de ebullición es la de la nafta en una zona de reacción de cracking hidrogenante, en condiciones de cracking hidrogenante y en contacto
20 con un compuesto catalítico de cracking hidrogenante que consta de un componente de metal noble del Grupo VIII, o un componente de níquel, y del producto de reacción de alúmina y un haluro metálico de Friedel-Crafts sublimado; (b) separar el efluente de producto de
25 cracking hidrogenante, en una primera zona de separación, para pro-

26.10.72

407044

-3 No



porcionar (1) un concentrado de isobutano, (2) un concentrado de pentano/hexano, y (3) un concentrado superior a heptano; (c) hacer reaccionar dicho concentrado superior a heptano en una zona de reacción de reformación catalítica, en condiciones de reformación seleccionadas para convertir hidrocarburos nafténicos en hidrocarburos aromáticos; (d) alcoholar dicho concentrado de isobutano con un hidrocarburo olefínico en una zona de reacción de alcoholación, en condiciones de alcoholación seleccionadas para producir una corriente de hidrocarburo alcoholado; y, (e) recuperar dichos hidrocarburos aromáticos y dicha corriente de hidrocarburo alcoholado como dicha gasolina sin plomo de elevado índice de octano.

Todavía en otra realización, una parte por lo menos del concentrado de isobutano se hace reaccionar en una zona de reacción de deshidrogenación, en condiciones de deshidrogenación seleccionadas para producir isobutenos que se hacen reaccionar en dicha zona de reacción de alcoholación como dichos hidrocarburos olefínicos.

SUMARIO DE LA INVENCION

Como se indica anteriormente en esta Memoria, la presente invención lleva consigo una zona de cracking de compuestos saturados particular, una zona de separación y una zona de reformación catalítica. Adicionalmente, en otra realización, un esquema de refinación completa, que incorpora el concepto inventivo presente, utiliza una zona de extracción con disolvente, una zona de reacción de isomerización y una zona de reacción de alcoholación. En una realización específica, el procedimiento de refinación global incluye una

26.10.72

407044



-3 NOV. 1972

zona de reacción de deshidrogenación para producir los hidrocarburos olefínicos utilizados en la zona de reacción de alcoholación. Con objeto de que se obtenga un conocimiento claro del proceso completo de refinería, se piensa que está justificado el hacer una breve descripción de cada una de las diversas zonas de reacción y separación utilizadas en una o más realizaciones. Al describir cada zona individualmente se harán una o más referencias a Patentes de EE.UU. con objeto de que pueda disponerse con facilidad de mayor número de detalles cuando se desee. Sin embargo, tales referencias no han de interpretarse como exhaustivas o limitativas, sino simplemente como ejemplos e ilustrativas.

ZONA DE REACCION DE CRACKING HIDROGENANTE

El material de carga cuya zona de ebullición es la de la nafta a la zona de reacción de cracking hidrogenante puede proceder de una multitud de fuentes. Por ejemplo, una fuente la constituyen aquellos destilados de nafta que proceden de aceites crudos de petróleo de zona de ebullición total; otra fuente es la fracción de nafta obtenida del cracking catalítico de gasoil, mientras que otra fuente la constituye el efluente cuya zona de ebullición es la de la gasolina, que procede de una zona de reacción de cracking hidrogenante que trata un material de carga más pesado que la gasolina. En vista del hecho de que la mayor proporción de tales fracciones de nafta está contaminada por la inclusión de compuestos sulfurados y nitrogenados, está incluido el que la zona de reacción de cracking hidrogenante pueda tener integrado en ella una zona de hidro-refinado, cuyos de-

26.10.72

407044



-3 NOV. 1972

talles completos son bien conocidos y están totalmente descritos
la técnica anterior. Se considera que tal tratamiento previo del
material de carga de nafta no es una característica esencial del pro
cedimiento presente.

5 Como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, una ca-
racterística clave del concepto inventivo de la presente invención
es la zona de reacción de cracking hidrogenante particular. Esta zo-
na de reacción de cracking hidrogenante es diferente de los procesos
de cracking hidrogenante existentes en la actualidad, tanto en fun-
10 ción como en resultado. Inicialmente, la carga a la zona de reacción
de cracking hidrogenante la constituye el material de carga cuya zo-
na de ebullición es la de la gasolina, y el efluente de producto con-
tiene muy poco metano y etano, si es que contiene alguno. En aquellos
casos en que el efluente de producto contiene propano, éste puede re-
15 cuperarse y utilizarse subsiguientemente para la alcoholación o pro-
ducción de alcohol isopropílico. Mediante la utilización de un com-
puesto cataáltico particular y unas condiciones operatorias particu-
lares, el cracking de hidrocarburos parafínicos en el material de car-
ga produce cantidades relativamente grandes de butanos, cuyo concen-
20 trado de butano es rico en isobutano. De manera semejante, pentanos y
hexanos que no han sufrido transformación se convierten en sus diver-
sos isómeros. En vista del carácter único del efluente de producto,
sumamente rico en isoparafinas, y especialmente en isobutano, la pre-
sente zona de reacción de cracking hidrogenante recibe en esta Memo-
25 ria el nombre de "cracking-I". La naturaleza selectiva de las reac-

26.10.72

407044



ciones del cracking hidrogenante que tienen lugar incluyen la retención de compuestos cíclicos y la reducción en peso molecular de aquellos compuestos cíclicos mediante isomerización, y el desdoblamiento de isobutano de la molécula precursora. Así pues, los compuestos cíclicos que hierven en la zona de temperatura superior del material de carga se convierten en naftenos de zona de ebullición inferior que, a su vez, son convertidos en compuestos aromáticos cuya zona de ebullición es la de la gasolina, en la zona de reacción de reformación catalítica subsiguiente. Se consiguen de este modo efectos beneficiosos ya que los compuestos aromáticos de índice de octano elevado están más uniformemente distribuidos en la totalidad de la zona de ebullición final de la gasolina. Con respecto al aumento de rendimiento de hidrocarburos normalmente líquidos en la gasolina sin plomo, el concentrado de butano puede someterse a alcohilación con hidrocarburos olefínicos adecuados.

Las condiciones de reacción del cracking hidrogenante, bajo las que se lleva a cabo el procedimiento, pueden variar conforme a las características físicas y químicas del material de carga. En épocas pasadas, las reacciones de cracking hidrogenante se efectuaban en general a presiones comprendidas entre unos 105 kgs/cm².man. y unos 352 kgs/cm².man. una velocidad espacial horaria de líquido comprendida entre 0,25 y 5,0 aproximadamente, velocidades de circulación de hidrógeno comprendidas entre unos 890 y unos 8900 m³ c.n./m³ y temperaturas máximas del lecho catalítico comprendidas entre unos 371°C y unos 510°C. Como se ha discutido en la técnica anterior, los materiales de carga más pesados

26.10.72

407044

3 NOV. 1972



necesitan una rigurosidad de operación relativamente alta lo que incluye presiones elevadas, temperaturas altas del lecho catalítico y velocidades espaciales horarias de líquido relativamente bajas. Se emplea una rigurosidad de operación más baja con materiales de carga relativamente más ligeros tales como los querosenos y los gasoil ligeros. Conforme a la presente invención, independientemente de las características del material de carga cuya zona de ebullición es la de la nafta, el procedimiento de cracking hidrogenante se efectúa a una rigurosidad relativamente más baja que la utilizada habitualmente en la actualidad. La zona de reacción de cracking hidrogenante tiene dispuesto en ella un compuesto catalítico que consta de un componente de metal noble del Grupo VIII, o un componente de níquel, y del producto de reacción de alúmina y un haluro metálico de Friedel-Crafts sublimado. Las condiciones de conversión incluyen una velocidad espacial horaria de líquido de 0,5 a 10,0 aproximadamente, una velocidad de circulación de hidrógeno de unos 534 a unos 3550 m³ en c.n./m³, una presión comprendida entre unos 14 y unos 140 kgs/cm². man, y de preferencia entre unos 35 kgs/cm². man y unos 70 kgs/cm².man, y de mayor significado, una temperatura máxima del lecho catalítico comprendida entre unos 149°C y unos 343°C. En muchos casos la presión de operación estará comprendida, consistentemente, entre unos 140 y unos 352 kgs/cm².man, la concentración de hidrógeno entre unos 534 y unos 1780 m³. en c.n./m³ y la velocidad espacial horaria de líquido entre 2,0 y 10,0 aproximadamente, sin inducir efectos gra

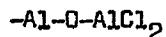
26.16.72

407044



ves tanto con respecto a la duración eficaz del compuesto catalítico como con respecto al producto que se desea obtener.

Como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, la zona de reacción de cracking hidrogenante utiliza un compuesto catalítico que contiene un componente de metal noble del Grupo VIII, o un componente de níquel, y el producto de reacción de alúmina y un haluro metálico de Friedel-Crafts sublimado. Así pues, cuando el haluro metálico es, por ejemplo, cloruro de aluminio, el catalizador está caracterizado por el grupo siguiente:



Considerando en primer lugar el material poroso, que sirve de soporte para los componentes metálicos catalíticamente activos, se prefiere que tenga adsorción y que posea una zona superficial alta comprendida entre unos 25 y unos 500 metros cuadrados por gramo. Hasta la fecha, los materiales de soporte adecuados han sido seleccionados del grupo de óxidos inorgánicos refractarios, amorfos, que incluye alúmina, óxido de titanio, óxido de zirconio, sílice, sus mezclas, etc. Cuando es del tipo amorfo, el material de soporte preferido de la técnica anterior es un compuesto de alúmina y sílice, encontrándose se presente esta última en una cantidad comprendida entre el 10,0% y el 90,0% en peso, aproximadamente. Desarrollos recientes en el campo de la catálisis han mostrado además que pueden emplearse ventajosamente diversos alúminosilicatos cristalinos en algunas operaciones de cracking hidrogenante. Tal material zeolítico incluye mordenita, faujasita, tamices moleculares del Tipo A o de Tipo U, etc.

28.10.72

407044



En vista del hecho de que en haluro metálico de Friedel-

Crafts sublimado no es lo suficientemente fuerte para reaccionar con la sílice, y formar el tipo de grupo antes descrito, el material de soporte preferido lo constituye la alúmina. Si bien la acción y el efecto del haluro metálico sublimado sobre el material refractario diferente de la alúmina y la sílice, por ejemplo el óxido de zirconio, no es conocido con exactitud, se cree que la reacción no tiene lugar en un grado suficiente para producir el catalizador y el resultado deseados.

10 El compuesto catalítico de cracking hidrogenante contiene un componente de metal noble del Grupo VIII, o un componente de níquel. Los metales adecuados son aquellos del grupo que incluye platino, paladio, rodio, rutenio, osmio, iridio y níquel. Los componentes de hierro y de cobalto no parecen poseer la propensión a efectuar el grado deseado de cracking hidrogenante y, por consiguiente, se excluyen del grupo de componentes metálicos adecuados. Un compuesto catalítico particularmente preferido contiene un componente de platino, paladio o níquel. Estos componentes metálicos, por ejemplo el platino, pueden encontrarse en el compuesto final al estado combinado tal como óxido, sulfuro, haluro, etc, o en estado elemental. En general, la cantidad del componente de metal noble es pequeña comparada con las cantidades de los otros componentes que están combinados con él. Calculado sobre base de elemento, el componente de metal noble constituye del 0,01% al 2% del peso del compuesto catalítico final. En lo que respecta al componente de níquel, calculado otra vez sobre la base de metal

15

20

25

26.10.72

407044

-3 NOV 1972



elemental, puede encontrarse presente en el compuesto catalítico en una cantidad comprendida entre el 1,0% y el 10% en peso, aproximadamente.

5 Los componentes metálicos pueden incorporarse en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada que incluyen coprecipitación o cogelificación con el material de soporte, intercambio iónico o impregnación. Este último constituye un método de preparación preferido y utiliza compuestos hidrosolubles de los componentes metálicos. Así pues, puede añadirse un componente de platino a
10 un material de soporte mezclando el último con una solución acuosa de ácido cloroplatínico. Pueden emplearse otros compuestos hidrosolubles, e incluyen cloroplatinato amónico, cloruro de platino, ácido cloropaládico, cloruro paládico, nitrato de níquel hexahidrato, etc. Después de la impregnación, el material de soporte se seca y se
15 somete a una técnica de calcinación u oxidación que va seguida generalmente por reducción en hidrógeno a temperatura elevada. Un ingrediente esencial del catalizador de cracking hidrogenante es un haluro metálico de Friedel-Crafts que, cuando se sublima, se combina con la alúmina mediante reacción con ella produciendo el grupo descrito
20 con anterioridad en esta memoria. El método de incorporación del haluro metálico de Friedel-Crafts lleva consigo una técnica de sublimación o de vaporización, poniendo en contacto el haluro metálico vaporizado con la alúmina que contiene el componente de metal noble del Grupo VIII o el componente de níquel. Es decir, el componente me
25 tállico catalíticamente activo se mezcla con la alúmina antes de po-

26.10.72

407044

-3 NOV.



ner en contacto esta última con el haluro metálico sublimado. Bre-
vemente, por consiguiente, la técnica preferida engloba la incorpo-
ración del haluro metálico de Friedel-Crafts después de haber impreg-
nado los componentes de metal activo sobre el material de soporte,
5 y después desecación, calcinación y reducción en hidrógeno. El halu-
ro metálico se vaporiza sobre el soporte y se calienta a una tempe-
ratura de unos 300°C durante un periodo de tiempo suficiente para se-
parar el haluro metálico sin reaccionar. De este modo, el compuesto
catalítico final no contiene haluro metálico de Friedel-Crafts libre.
10 Después de la vaporización del haluro metálico y calentamiento de com-
puesto así formado, el óxido inorgánico refractario puede aumentar
de peso del 2,0% al 25,0% aproximadamente basado en el peso primiti-
vo del material de soporte. Si bien el peso exacto aumentado no pare-
ce ser crítico, se obtienen catalizadores de alta actividad cuando el
15 material refractario tratado de este modo tiene un aumento de peso
comprendido entre 5,0% y 20,0% aproximadamente. Sobre la base de la
cantidad de un haluro metálico combinado, el material de soporte tra-
tado puede contener desde 1,96% aproximadamente hasta 20,0% en peso
aproximadamente del haluro metálico, y preferiblemente desde 4,76%
20 aproximadamente hasta 16,67% en peso aproximadamente, como haluro me-
tálico. Detalles adicionales de esta técnica de sublimación pueden
encontrarse en la Patente de EE.UU. Nº 2.924.628 (Cl. 260-666). Dado
que el grupo deseado, como se ha indicado en esta Memoria anteriormen-
te, es sensible a la humedad, la técnica de sublimación se lleva a ca-
25 bo después de haber combinado con la alúmina el componente de metal

26,10,72

407044

-3



noble del Grupo VIII o el componente de níquel.

Pueden utilizarse diversos haluros metálicos de Friedel-Crafts, pero no necesariamente con resultados equivalentes. Los ejemplos de tales haluros metálicos incluyen bromuro de aluminio, cloruro de aluminio, pentacloruro de antimonio, cloruro de berilio, tetracloruro de germanio, cloruro férrico, bromuro férrico, tricloruro de galio, bromuro estánnico, cloruro estánnico, tetrabromuro de titanio, tetracloruro de titanio, bromuro de zinc, cloruro de zinc y cloruro de zirconio. Los haluros de aluminio de Friedel-Crafts son los preferidos siendo particularmente preferidos el cloruro de aluminio y/o el fluoruro de aluminio. Esto es debido a la facilidad de preparación y al hecho de que los catalizadores así preparados tienen una actividad inesperadamente alta para la producción selectiva de isoparafinas, y en particular isobutano.

Las temperaturas a que el haluro metálico de Friedel-Crafts se vaporiza sobre la alúmina variará según el haluro metálico particular utilizado. En la mayoría de los casos la vaporización se lleva a cabo o bien en el punto de ebullición o de sublimación del haluro metálico de Friedel-Crafts particular, o a una temperatura que no exceda sustancialmente de estos puntos; por ejemplo, no superior a unos 100°C por encima del punto de ebullición o de sublimación. Al efectuar la preparación de un catalizador, el material de soporte amorfo tiene cloruro de aluminio sublimado en él. El cloruro de aluminio sublima a una temperatura de unos 178°C y por consiguiente una temperatura de vaporización adecuada estará comprendida entre unos 180°C y

26.10.72

407044



-3

72

unos 275°C. La técnica de sublimación puede llevarse a cabo bajo presión, y en presencia de diluyentes tales como gases inertes.

Aun cuando la técnica particularmente preferida lleva consigo la sublimación de un haluro metálico para que reaccione directamente

5 con la alúmina, el producto de reacción puede resultar de un compuesto halogenado que reacciona inicialmente con la alúmina formando haluro de aluminio el cual, a su vez, reacciona con alúmina adicional formando con ello grupos de $-Al-O-AlCl_2$. Tales compuestos halogenados incluyen tetracloruro de carbono, dicloruro de azufre, oxidicloruro de azufre, PCl_3 , $POCl_3$, etc.

10

Antes de su empleo, el compuesto catalítico puede someterse a una técnica de reducción sustancialmente libre de agua. Esto está destinado a asegurar una dispersión más uniforme y completa de los componentes metálicos en la totalidad del material de soporte. Se emplea como agente reductor hidrógeno sustancialmente
15 puro y seco, a una temperatura comprendida entre unos 427°C y unos 649°C, y durante un periodo de tiempo suficiente para reducir los componentes metálicos.

15

En vista del hecho de que las reacciones que tienen lugar son de naturaleza exotérmica, se experimenta un gradiente de temperatura creciente a medida que el hidrógeno y el material de carga atraviesan el lecho catalítico. Según el procedimiento presente, la temperatura máxima del lecho catalítico, virtualmente la misma medida a la salida de la zona de reacción, se mantiene en el
20 intervalo de unos 177°C a unos 343°C. Con objeto de asegurar que
25

26.10.72

407044

-3



la temperatura del lecho catalítico no exceda de la máxima permisi-
ble, se considera el uso de corrientes de enfriamiento brusco con-
vencionales, tanto normalmente líquidas, como normalmente gaseosas
e introducidas en uno o más lugares intermedios del lecho catalíti-
5 co.

Como aquí se ha indicado anteriormente, el efluente de
producto procedente de la zona de reacción de cracking hidrogenante
es principalmente butano, la mayor proporción del cual constituye
isobutano. Por esta razón, la zona de reacción de cracking hidroge-
10 nante recibe el nombre en esta Memoria de "cracking-I" aludiendo la
I a la producción de isómero.

Además de la producción de cantidades sumamente grandes de
isobutano, acompañada por una pequeña pérdida de rendimiento a meta-
no y etano, un resultado no usual e inesperado es la retención vir-
15 tualmente completa de hidrocarburos cíclicos, tanto aromáticos como
nafténicos, primitivamente presentes en el material de carga de ali-
mentación nueva. Además, aparece que los hidrocarburos cíclicos re-
tenidos han sido reducidos en la zona de ebullición, con el resultado
de que el efluente de producto reformado subsiguiente exhibe una dis-
20 tribución más uniforme de los componentes de elevado índice de octa-
no. Esto es importante desde el punto de vista de la posible dismi-
nución del punto de ebullición final del combustible de motores en
alguna época futura.

Lo anteriormente expuesto queda de manifiesto por los re-
25 sultados de Cracking-I de una nafta de destilación directa "Mid-Con

26.10.72

407044



continent" que poseía las características ilustradas en la Tabla I que figura a continuación.

TABLA I: Propiedades de la Carga de Nafta "Mid-Continent"

	Peso específico, °API	55,0
5	Destilación ASTM, °C	
	Punto de ebullición inicial	99
	5%	108
	10%	110
	30%	118
10	<u>50%</u>	128
	70%	141
	90%	159
	95%	166
	Punto final	187
15	Compuestos cíclicos, % en peso	52,6
	Compuestos aromáticos, % en vol.	10,1

Los rendimientos de cracking-I, basados en el tanto por ciento en peso del material de carga de nafta y las selectividades de conversión, se presentan en la Tabla II que figura seguidamente:

TABLA II: Rendimientos de cracking-I y Selectividades

	<u>Corriente</u>	<u>% en peso</u>
	Inferiores a Butanos	21,2
	Pentanos	11,7
25	Hexanos	11,9

26.10.72

407044



(continuación TABLA II)

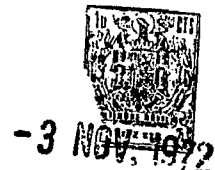
	<u>Corriente</u>	<u>% en peso</u>
	Superior a heptano	56,5
	Hidrogeno consumido	1,3
5	<u>Selectividades</u>	<u>Tanto por ciento</u>
	Butano/ inferiores a butano	92,0
	Isobutano/ Butanos	92,0
	Isopentano/pentanos	89,0
10	Compuestos cíclicos en la corriente superior a heptano	76,0
	Retención de compuestos cíclicos, molar	99,0

Como se indica más adelante con mayor detalle la porción superior a heptano del efluente de producto de cracking hidrogenante se somete a una zona de reacción de reformación catalítica. Un efluente de producto reformado típico contiene 84,5% en volumen de hidrocarburos aromáticos y tiene un índice de octano de investigación neto, de 105,4 con respecto a la porción superior a pentano.

Los rendimientos globales, considerando sólo las zonas de reacción de cracking hidrogenante y reformación catalítica, indican un producto superior a butano en la cantidad de 101,2% en volumen, basada en el material de carga de nafta. Esta corriente de producto tiene un índice de octano de investigación, neto, de 98,9 y se obtiene con una pérdida de rendimiento acompañante a metano, etano, y propano de sólo 4,0% en peso.

26.10.72

407044



Como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, la operación selectiva de cracking hidrogenante tiene efecto también sobre la zona de ebullición de los compuestos aromáticos producidos en la etapa de reformación catalítica subsiguiente. La Tabla III que figura a continuación indica una comparación entre el producto obtenido mediante una reformación catalítica directa del material de carga "Mid-Continent" y el material que resulta del cracking hidrogenante de la nafta seguido de la reformación catalítica de la porción superior a heptano del producto del cracking hidrogenante. El extremo delantero no puede compararse directamente ya que el producto que procede de la operación de cracking hidrogenante no incluye la porción pentano/hexano. Sin embargo, puede apreciarse que el último 50,0% en volumen indica claramente una zona de ebullición más baja hasta el extremo de que hay una diferencia de 20° en el punto final; el punto final es, en efecto, inferior al del material de carga de "Mid-Continent" primitivo.

TABLA III: Comparación de productos

<u>Producto</u>	<u>Reformación</u>	<u>Cracking-I/Reformación</u>
Peso específico, °API	43,2	36,5
20 100 ml. Destilación ASTM, °C		
Punto de Ebullición Inicial	62	72
5%	88	96
10%	98	103
30%	119	119
25 50%	<u>133</u>	<u>129</u>

26.10.72

407044



-3

(Continuación TABLA III)

	70%	150	140
	90%	173	156
5	95%	183	162
	Punto final	207	181
	Compuestos aromáticos, % en vol.	61,8	84,5
	Índice de octano, neto	96,3	105,4

10 ZONA DE REFORMACION CATALITICA

El efluente de producto procedente de la zona de reacción de cracking-I se separa, en una instalación de fraccionamiento adecuada, en diversas corrientes componentes. Un concentrado de butano, constituido principalmente por isobutano, se somete o a alcoholilación o a deshidrogenación como se indica más adelante. El isopentano e iso
 15 hexano se recuperan por separado y pueden introducirse directamente a la gasolina sin plomo a la vista de los elevados índices de octano de sus mezclas. En una realización preferida, el pentano normal y el hexano normal se someten a isomerización para producir isómeros adicionales de pentano/hexano. La porción superior a heptano del efluente de producto del cracking-I constituye la carga a la zona de reacción de reformación catalítica.

Los compuestos catalíticos, adecuados para utilizar en la zona de reacción de reformación, comprenden en general un material de
 20 soporte de óxido inorgánico refractario que contiene un componente

26.10.72

407044



metálico seleccionado generalmente de los metales nobles del Grupo VIII. Desarrollos recientes en el terreno de la reformación catalítica han indicado que la actividad y la estabilidad del catalizador mejoran significativamente mediante la adición de diversos modificadores catalíticos, en especial estaño, renio, níquel y/o germanio.

Los materiales de soporte porosos adecuados incluyen óxidos inorgánicos refractarios tales como alúmina, sílice, óxido de zirconio, etc. y aluminosilicatos cristalinos, tales como las faujasitas, o mordenita, o combinaciones de alúmina y/o sílice con los diversos aluminosilicatos cristalinos. Los elementos metálicos generalmente favorecidos incluyen rutenio, rodio, paladio, osmio, renio, platino, iridio, germanio, níquel y estaño. Estos componentes metálicos se emplean en concentraciones comprendidas entre 0,01% y 5,0% en peso, aproximadamente, y de preferencia comprendidas entre 0,01% y 2,0% en peso, aproximadamente. Los catalizadores de reformación pueden contener también halógeno combinado, escogido del grupo de cloro, flúor, bromo, yodo y sus mezclas.

Procedimientos de reformación catalítica ilustrativos se encuentran en las Patentes de EE.UU. 2.905.620 (Cl. 208-65), 3.000.812 (Cl. 208-138) y 3.296.118 (Cl. 208-100). Las condiciones eficaces de la operación de reformación incluyen temperaturas del catalizador comprendidas entre unos 427°C y unos 593°C, teniendo preferiblemente un límite superior de unos 565°C. La velocidad espacial horaria de líquido, definida como volúmenes de carga hidrocarbonada por hora por volumen de catalizador dispuesto en la zona de reac-

26.10.72

407044

-3



ción de reformación, está comprendida preferiblemente entre 1,0
aproximadamente y 5,0 aproximadamente, aun cuando pueden emplear-
se velocidades espaciales comprendidas entre 0,5 y 15,0 aproxima-
mente. La cantidad de gas rico en hidrógeno, en mezcla con el ma-
5 . terial de alimentación de hidrocarburo es, en general, de 1,0 a 20,0
molés de hidrógeno, aproximadamente, por mol de hidrocarburo. El
efluente de la zona de reacción de reformación se introduce general-
mente en una zona de separación a alta presión a una temperatura de
unos 15°C a unos 60°C, para separar los componentes más ligeros de
10 los más pesados, componentes normalmente líquidos. Ya que las ope-
raciones normales de reformación producen cantidades grandes de hidró-
geno, una cierta cantidad de corriente gaseosa de retorno se separa
en general de un sistema de reformación como modo de controlar la pre-
sión. Se encuentra comprendido dentro de la extensión de la presente
15 invención que tal exceso de hidrógeno se emplee en la zona de reacción
de cracking hidrogenante que consume hidrógeno, como hidrógeno de re-
posición, así como en la zona de reacción de hidroisomerización. Pre-
siones comprendidas entre unos 7 kgs/cm².man y unos 105 kgs/cm².man.
son adecuados para llevar a cabo las reacciones de reformación catalí-
20 tica .

ZONA DE SEPARACION DE COMPUESTOS AROMATICOS

Como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, la zona
de reformación catalítica se mantiene en condiciones de rigurosidad de
operación relativamente bajas con objeto de obtener un efluente de pro-
25 ducto rico en hidrocarburos aromáticos. Aunque la porción total normal

26.10.72



mente líquida del efluente de la zona de reformación, incluyendo los compuestos aromáticos, puede introducirse en la zona de separación de compuestos aromáticos, la técnica preferida lleva consigo separar inicialmente el efluente de producto reformado para recuperar una corriente inferior a hexano que se introduce en el sistema de fraccionamiento para separar en él.

Aun cuando puede utilizarse cualquier esquema de separación de compuestos aromáticos, se consigue un mayor grado de eficacia mediante el uso de un sistema de extracción con disolvente. La extracción con disolvente para producir un concentrado aromático y un refinado parafínico, es una técnica bien conocida que está totalmente descrita en la bibliografía. Las técnicas adecuadas engloban las operaciones ilustradas en la Patente de EE.UU. 2.730.558 (Cl. 260-674) y 3.361.664 (Cl. 208-313). Los procedimientos de extracción con disolventes utilizan un disolvente que tiene una mayor selectividad y capacidad de disolución para los componentes aromáticos del efluente de producto reformado que para los componentes parafínicos del mismo. Los disolventes selectivos pueden seleccionarse de una extensa variedad de compuestos orgánicos normalmente líquidos de carácter generalmente polar; esto es, compuestos que tienen un radical polar. El disolvente particular es uno que hierve a una temperatura aproximadamente igual a la del punto de ebullición de la mezcla hidrocarbonada, a presión de extracción ambiente. Compuestos orgánicos específicos ilustrativos útiles como disolventes selectivos en los procedimientos de extracción para la recuperación

26.10.72

407044



-3

de hidrocarburos aromáticos, incluye los alcoholes, tales como los glicoles, incluyendo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, tetraetilenglicol, glicerina, dietilenglicol, dipropilenglicol, éter dimetilico del etilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, etc.; pueden emplearse otros disolventes orgánicos bien conocidos en la técnica, para la extracción de componentes hidrocarbónicos partiendo de sus mezclas con otros hidrocarburos. Una clase de disolventes particularmente preferida son aquellos caracterizados como de tipo sulfolano. Así pues, como indica la Patente de EE.UU. nº 3.470.087 (Cl. 208-321), el disolvente preferido es uno que tiene un anillo pentagonal, uno de cuyos átomos es azufre, siendo carbonos los otros cuatro átomos y teniendo dos átomos de oxígeno unidos a los átomos de azufre. Además del sulfolano, la clase preferida incluye los sulfolenos tales como el 2-sulfoleno y el 3-sulfoleno.

La selectividad aromática de los disolventes preferidos puede aumentarse además mediante la adición de agua. Esto aumenta la selectividad de la fase de disolvente para los hidrocarburos aromáticos sobre los hidrocarburos no aromáticos, sin disminuir sustancialmente la solubilidad de la fase de disolvente para los hidrocarburos aromáticos. En general la composición disolvente contiene de 0,5% a 20,0% en peso, aproximadamente, de agua, y preferiblemente de 2,0% a 15,0% en peso aproximadamente, dependiendo principalmente del disolvente particular y de las condiciones del proceso bajo las que se hacen funcionar las zonas de extracción, de destilación ex-

26.10.72

407044



tractiva y de recuperación de disolvente.

En general, la extracción con disolvente se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas seleccionadas para mantener el material de carga y el disolvente en fase líquida. Las temperaturas adecuadas están comprendidas entre unos 27°C y unos 204°C, y preferiblemente de unos 66°C a unos 149°C. Las presiones de operaciones incluyen presiones superiores a la atmosférica hasta unos 28 kgs/cm² man, y comprendidas preferiblemente entre unos 1,05 kgs/cm².man. y unos 10,5 kgs/cm².man.

Las presiones típicas de la zona de destilación extractiva están comprendidas entre la atmosférica y unos 7 kgs/cm².man aunque la presión en la parte superior de la zona de destilación se mantendrá generalmente comprendida entre 0,07 kgs/cm².man, aproximadamente, y unos 1,40 kgs/cm².man. La temperatura del rehervidor depende de la composición del material de alimentación y del disolvente seleccionado, aunque proporcionan resultados satisfactorios las temperaturas comprendidas entre unos 135°C y unos 182°C. El sistema de recuperación de disolvente se hace funcionar a presiones bajas y temperaturas lo suficientemente elevadas para conducir los hidrocarburos aromáticos como cabezas, produciendo así una corriente de colas de disolvente agotado. Preferiblemente, la parte superior de la zona de recuperación de disolvente se mantiene a una presión comprendida entre unos 100 y unos 400 mm de mercurio absolutos. Estas presiones bajas deben ser utilizadas ya que las temperaturas del rehervidor deben mantenerse por debajo de unos 188°C con objeto de evitar la des

26.10.72

4470

407044



1272

composición térmica del disolvente orgánico.

ZONA DE REACCION DE ALCOHILACION

Dado que el uso preferido del concepto inventivo presente es su integración en un esquema general de una refinería para la producción de una gasolina, combustible de motores, sin plomo, de elevado índice de octano, el efluente rico en isobutano que procede de la zona de cracking-I se utiliza como alimentación nueva a una zona de reacción de alcoholación. La alcoholación se efectúa mezclando íntimamente la alimentación de isobutano, los hidrocarburos olefínicos y un catalizador particular como se describe más adelante. Ha de comprenderse que la fuente particular del hidrocarburo olefínico, para utilizar en la zona de reacción de alcoholación, no es esencial para el procedimiento incluido en la presente invención. Así pues, el material olefínico "externo" puede llevarse al procedimiento descrito a partir de cualquier procedencia adecuada tal como una unidad de cracking catalítico fluido, o una unidad de cracking térmico. Sin embargo, como se establece en otra realización específica de la presente invención, una porción al menos del concentrado de isobutano puede ser sometido a deshidrogenación en una zona de reacción de deshidrogenación para producir los hidrocarburos olefínicos alcoholables. En otra realización el concentrado de propano/butano, obtenido mediante la separación del efluente de producto reformado catalíticamente, puede deshidrogenarse también e introducirse en la zona de reacción de alcoholación.

25 La zona de reacción de alcoholación puede ser cualquier

26.10.72



sistema de reacción catalítica ácida, tal como un sistema cataliza-
do por fluoruro de hidrógeno, o uno que utiliza un haluro de boro
y un sistema de reacción de lecho fijo. La alcoholación con fluoru-
ro de hidrógeno es particularmente preferida, y puede llevarse a
5 cabo sustancialmente como indica la Patente de EE.UU. nº 3.249.650
(Cl. 260-683,48). Brevemente las condiciones de alcoholación cuan-
do se efectúan en presencia de un catalizador de fluoruro de hidró-
geno, son tales que la proporción de catalizador a volumen de hi-
drocarburo dentro de la zona de reacción de alcoholación está com-
10 prendida entre 0,5 y 2,5 aproximadamente. Ordinariamente, se carga
rá al sistema de alcoholación fluoruro de hidrógeno anhidro como
catalizador de nueva aportación; sin embargo, es posible utilizar
fluoruro de hidrógeno que contenga tanto como el 10,0% de agua,
aproximadamente. En general se evita una dilución con agua excesi-
15 va ya que ello tiende a reducir la actividad de alcoholación del
catalizador e introduce además una diversidad de problemas de co-
rrosión en el proceso. Con objeto de reducir la tendencia de la por-
ción olefínica del material de carga a sufrir polimerización antes
de la alcoholación, la proporción molar de isoparafinas a hidrocar-
20 buros olefínicos en la zona de reacción de alcoholación, se mantie-
ne deseablemente en un valor superior a 1,0 y comprendido preferi-
blemente entre 3,0 y 15,0 aproximadamente. Las condiciones de la
reacción de alcoholación, cuando está catalizada por fluoruro de hi-
drógeno, incluyen una temperatura comprendida entre -18°C y 93°C
25 aproximadamente, y comprendida preferiblemente entre -1°C y 52°C

26.10.72

407044



1972

aproximadamente. La presión mantenida dentro del sistema de alcoholación se encuentra ordinariamente a un nivel suficiente para mantener los hidrocarburos y el catalizador en una fase sustancialmente líquida; es decir, desde la presión atmosférica hasta unas 40 atmósferas. El tiempo de contacto en el interior de la zona de reacción de alcoholación se expresa convenientemente en términos de espacio-tiempo, y se define como el volumen de catalizador dentro de la zona de contacto dividido por la velocidad en volumen por minuto de hidrocarburo cargado a la zona. Habitualmente el factor espacio-tiempo será menor de 30 minutos y preferiblemente menor de unos 15 minutos.

El efluente de la zona de reacción de alcoholación se separa proporcionando una fase ácida y una fase de hidrocarburo, separándose esta última para recuperar el producto alcoholado normalmente líquido y el isobutano sin reaccionar. El producto alcoholado, en combinación con el concentrado aromático procedente de la zona de extracción con disolvente forma parte de la gasolina sin plomo. El isobutano y los hidrocarburos olefínicos sin reaccionar, si es que existen, pueden recircularse a la zona de reacción de alcoholación, o una parte de los mismos puede desviarse a la zona de reacción de deshidrogenación con el propósito de producir hidrocarburos olefínicos adicionales para su utilización en la zona de reacción de alcoholación.

ZONA DE REACCION DE ISOMERIZACION

Como se ha indicado anteriormente, se produce una canti-

26.10.72

407044



dad notable de pentanos y hexanos tanto en la zona de cracking-I como en la zona de reacción de reformación catalítica. Adicionalmente, en aquellos casos en que el material de carga de alimentación nuevo al proceso es un destilado de nafta de zona de ebullición total, el mismo puede contener un concentrado de pentano/hexano. En vista del hecho de que el pentano normal tiene un índice de octano de investigación, neto, de 62 aproximadamente, y el hexano normal un índice de octano de investigación, neto, de 25, estos componentes no son deseables en una gasolina que se destina a estar libre de aditivos de plomo.

Todavía en otra realización de la presente invención, por tanto, se recupera separadamente una corriente de pentano normal/hexano normal y se introduce en una zona de reacción de isomerización con el propósito de dar lugar a un producto efluente rico en isómeros de pentano y hexano. Por ejemplo, el isopentano tiene un índice de octano de investigación, neto, de 93, mientras que el 2,2-dimetilbutano tiene un índice de 92 y el 2,3-dimetilbutano un índice de 104; el índice de octano de investigación promedio conjunto de los mono-metilpentanos es 74. Dado que la selectividad de conversión en una zona de reacción de isomerización es virtualmente del 100,0%, la gasolina sin plomo puede ser notablemente aumentada en su índice de octano de investigación, neto, mediante la producción de isómeros de pentano/hexano sin que tenga lugar una pérdida de rendimiento volumétrico perjudicial. Cuando se prepara, o se recupera separadamente, el concentrado de pentano/hexano, la buena

26.10.72

407044



práctica dicta el incluir metilciclopentano que se isomeriza a ciclohexano que seguidamente se convierte en benceno en la zona de reacción de reformación.

5 Como indica la Patente de EE.UU. 3.131.235 (Cl. 260-683.3), el procedimiento de isomerización se lleva a cabo en un sistema de lecho fijo que utiliza un compuesto catalítico de un material de soporte de un óxido inorgánico refractario, un componente de metal noble del Grupo VIII y halógeno combinado, seleccionado preferiblemente entre flúor y cloro. El material de soporte de óxido inorgánico refractario puede seleccionarse del grupo que incluye alúmina, sílice, 10 óxido de titanio, óxido de zirconio, mezclas de dos o más, y diversos óxidos inorgánicos refractarios que se presentan en la naturaleza. De éstos se prefiere una gamma-alúmina preparada por síntesis. El metal noble del Grupo VIII se encuentra presente en general en una cantidad comprendida entre 0,01% y 2,0% en peso, aproximadamente, y puede ser uno o más metales seleccionados del grupo que consta de rutenio, rodio, osmio, iridio, y en particular platino o paladio. La cantidad de halógeno combinado puede variar entre 0,01% y 8,0% en peso, aproximadamente. Tanto flúor como cloro pueden utilizarse para suministrar el halógeno combinado, aunque se prefiere el uso solamente de flúor en cantidad comprendida entre el 2,5% y el 5,0% en peso, aproximadamente. 15 20

25 La reacción de isomerización se efectúa preferiblemente en atmósfera de hidrógeno utilizando hidrógeno suficiente para que la proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo a la zona de reacción

26.10.72

407044



esté comprendida entre 0,25 aproximadamente y 10,0 aproximadamente. Las condiciones de operación pueden incluir adicionalmente temperaturas comprendidas entre unos 93°C y unos 79°C, aun cuando generalmente se utilizarán temperaturas comprendidas dentro del intervalo más limitado de unos 149°C a unos 274°C. La presión bajo la que se mantiene la zona de reacción, estará comprendida entre unos 3,5 kgs/cm².man. y unos 105 kgs/cm².man. Los productos de reacción se separan del hidrógeno, que se recircula, y se someten a fraccionamiento y separación para dar lugar al producto de reacción deseado. El material de partida recuperado se recircula también de modo que el rendimiento global del procedimiento es alto. La velocidad espacial horaria de líquido se mantendrá entre 0,25 y 10,0 aproximadamente, y preferiblemente entre 0,5 y 5,0 aproximadamente. Otro procedimiento de isomerización adecuado es el descrito en la Patente de EE.UU. 2.924.628 (Cl. 260-566):

ZONA DE REACCION DE DESHIDROGENACION

Como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, una parte al menos del efluente rico en isobutano procedente de la zona de reacción de cracking-I, puede someterse a deshidrogenación para producir las olefinas requeridas para la alcoholación en la zona de reacción de alcoholación. En otra realización, una parte al menos del concentrado de propano/butano recuperado del efluente de la zona de reacción de reformación catalítica, puede someterse también a deshidrogenación. La conveniencia de utilización de una u otra o ambas técnicas dependerá principalmente de la disponibilidad de olefi-

26.10.72

407044



nas externas, por ejemplo, procedentes de una unidad catalítica
o de cracking térmico.

-3 NOV. 1972

Quando se juzga deseable la deshidrogenación, ésto puede efectuarse esencialmente como indica la Patente de EE.UU.

5 3.293.219 (Cl 260-683.3). Brevemente, las reacciones de deshidrogenación se efectúan en general en condiciones que incluyen una temperatura comprendida entre unos 400° y unos 700°C, una presión que oscila entre la atmosférica y unos 7 kgs/cm².man, una velocidad especial horaria de líquido entre 1,0 y 40,0 aproximadamente y en presencia de hidrógeno en una cantidad suficiente para que resulte una
10 proporción molar comprendida entre 1,0 : 1,0 y 10,0 : 1,0 aproximadamente basada en la carga parafínica.

El catalizador de deshidrogenación está compuesto de un material de soporte de óxido inorgánico, un componente de metal alcalino, un componente de metal del Grupo VIII y un atenuador catalítico del grupo que consta de arsénico, antimonio y bismuto. Un catalizador preferido en particular comprende aluminio litiado que contiene de 0,05% a 5,0% en peso aproximadamente de un metal noble del Grupo VIII, en especial el platino. El atenuador catalítico se emplea en una cantidad basada en la concentración de componentes de
15 metal noble del Grupo VIII. Por ejemplo, el arsénico se encuentra presente en una proporción atómica de arsénico y platino comprendida entre 0,20 y 0,45 aproximadamente. Aunque el litio es el componente de metal alcalino preferido, el catalizador puede contener
20 calcio, magnesio, estroncio, cesio, rubidio, potasio, sodio y sus
25

26.10.72

407044



mezclas, etc.

Las condiciones de deshidrogenación y los catalizadores se seleccionan para que resulte una conversión relativamente baja por paso, acompañada de una selectividad relativamente elevada para los hidrocarburos olefinicos deseados. Así pues, mientras la conversión por paso puede estar comprendida entre 10,0% y 35,0% aproximadamente, la selectividad de conversión estará comprendida entre 93,0% y 97,0% aproximadamente o más alta. A la vista del hecho de que las reacciones de alcoholación se llevan a cabo con un exceso molar de parafinas sobre los hidrocarburos olefinicos, son ventajosas la selectividad elevada y la conversión relativamente baja en la zona de deshidrogenación.

DESCRIPCION DEL DIBUJO

El concepto inventivo, incluido en el procedimiento presente, y una realización particularmente preferida, se ilustran en el dibujo que se acompaña. La ilustración se presenta en forma de un diagrama del proceso simplificado del tipo de bloque, en el que cada bloque representa una etapa particular, o unidad del proceso. Al objeto de proporcionar un entendimiento claro de la invención se ha incorporado una sola columna de fraccionamiento, 4. Se comprenderá el hecho de que cada zona o sistema de reacción tiene, como una de sus partes integrales, un medio de separación designado para recuperar las diversas corrientes indicadas.

Se han eliminado servicios diversos que no se estiman ne

26.10.72

407044



- 3 NOV. 1972

cesarios para una comprensión totalmente clara del presente procedimiento. El uso de detalles tales como bombas, compresores, instrumentación y controles, circuitos de recuperación de calor, sistemas de válvulas diversos, tuberías de comienzo y medios auxiliares semejantes, etc. son bien conocidos por los expertos en la técnica del refinado del petróleo. De manera semejante, con respecto a la circulación de materiales en todo el sistema, solo se presentan aquellas corrientes principales requeridas para ilustrar la interconexión y la interacción de las diversas zonas. Por tanto, diversas tuberías de recirculación y corrientes de gas de emisión, han sido eliminadas asimismo.

El concepto inventivo básico está ilustrado por la zona de cracking-I, 2, el fraccionador 4, la zona de reformación catalítica 12 y la zona de extracción 14. Las otras zonas de reacción y sus interconexiones forman una realización particularmente preferida para la producción máxima de gasolina sin plomo de elevado índice de octano.

Con referencia ahora al dibujo, será descrito en conjunción con una unidad a escala comercial designada para tratar una fracción de nafta pesada de destilación directa, principalmente superior a heptano, que previamente ha sido sometida a una técnica de hidrorrefinación para eliminar sustancias contaminantes y saturar las olefinas. Las propiedades de la fracción de nafta se presentan en la Tabla IV que figura seguidamente.

25

26.10.72



TABLA IV: Propiedades del material de carga

	Peso específico, °API	55,4
	Peso molecular promedio	113
	Destilación ASTM, °C	
5	Inicial	102
	5%	108
	10%	110
	30%	119
	<u>50%</u>	<u>129</u>
10	.70%	141
	90%	158
	95%	164
	Punto final	184

15 El material de carga de nafta pesada entra en el proceso por la tubería 1, y se introduce en la zona de cracking-I, 2. El compuesto catalítico dispuesto en la zona 2, está constituido por alúmina, 5,0% en peso de níquel y 7,5% en peso de cloruro de aluminio, sublimado sobre ello para reaccionar con alúmina formando el grupo antes descrito. La condiciones operatorias incluyen una presión de unos 35 kgs/cm².man, una temperatura máxima del lecho catalítico de unos 204°C, una velocidad espacial horaria de líquido de 2,0 y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 4,0 : 1,0, aproximadamente .

25 Como se ha indicado anteriormente, una de las ventajas

26.10.72

407044



Únicas del sistema de cracking-I reside en la retención de hidrocarburos cíclicos. Aun cuando los hidrocarburos aromáticos pueden saturarse hasta naftenos, virtualmente no tiene lugar apertura del anillo. En la situación presente, la nafta pesada contenía primitivamente 47,0% en peso de parafinas, 42,3% en peso de naftenos y 10,7% en peso de compuestos aromáticos. Un análisis de los componentes del efluente de producto indicaron una retención de compuestos cíclicos de 100,34 moles%. El consumo de hidrógeno en la zona de cracking-I es de 1,20% en peso, basada en el material de carga de nafta. Los rendimientos del cracking hidrogenante y la distribución de productos se presentan en la Tabla V que figura seguidamente:

TABLA V: Rendimientos del Cracking hidrogenante y Distribución

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>% en vol.</u>	<u>m³/día</u>
	Hidrógeno	(1,20%)	-	-
15	Metano	0,01	-	-
	Etano	0,02	-	-
	Propano	1,40	1,67	267
	I-butano	17,91	24,00	3.816
	N-butano	1,56	2,03	323
20	I-pentano	10,43	12,62	2.007
	N-pentano	1,15	1,38	219
	I-hexano	4,85	6,58	887
	N-hexano	0,92	1,05	167
25	Superior a heptano	62,95	63,00	10.017

26.10.72

407044



(continuación TABLA V)

	<u>% en peso</u>	<u>% en vol.</u>	<u>m³/día</u>
<u>Totales</u>	100,00	111,33	17.703

5 El efluente obtenido del cracking hidrogenante se saca por medio de la tubería 3 y se introduce en el sistema de fraccionamiento 4. El propano y el material gaseoso más ligero se separa a través de la tubería 5, los butanos a través de la tubería 6, el isopentano por la tubería 7 (a través de la cual se envía directamente al depósito de gasolina sin plomo 24), el pentano normal a través de la tubería 8, el isohexano por la tubería 9 (a través de la cual se envía al depósito de gasolina, 24), el hexano normal, incluyendo metilciclohexano, a través de la tubería 10 y la fracción superior a heptano (que incluye benceno) a través de la tubería 11.

15 Los 10.017 m³/día de material superior a heptano se introducen en la zona de reformación catalítica 12. Las reacciones de reformación se efectúan a una presión de unos 35 kgs/cm².man., una temperatura de unos 538°C, una velocidad espacial horaria de líquido de 1,0 y una proporción molar de hidrógeno/hidrocarburo de 7,0 : 1,0. El compuesto catalítico está constituido por un material de soporte de alúmina que contiene 0,55% en peso de platino, 0,20% en peso de renio y 0,87% en peso de cloruro combinado, la totalidad de los cuales está computada sobre base elemental. Los rendimientos de la reformación y la distribución de los productos se presentan en la Tabla VI que figura a continuación.

25

26.10.72

407044



TABLA VI: Rendimientos de la reformación y distribución

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	<u>% en volumen</u>	<u>m³/día</u>
	Hidrógeno	4,64	-	
	Metano	0,81	-	
5	Etano	1,18	-	
	Propano	1,69	2,52	252
	I-butano	0,98	1,31	131
	N-butano	1,48	1,91	192
	I-pentano	1,87	2,26	226
10	N-pentano	1,26	1,51	151
	I-hexano	3,22	3,67	367
	N-hexano	1,60	1,82	202
	Comps. aromáticos	77,70	67,29	6.730
	Superior a heptano	3,57	3,57	358
15	<u>Totales</u>	<u>100,00</u>	<u>85,86</u>	<u>8.609</u>

Los rendimientos presentados en la Tabla VI están basados en los 10.017 m³/día del efluente obtenido del cracking hidrogenante superior a heptano cargados a la zona de reacción de reformación. Como es lógico, la reformación catalítica es un proceso que produce hidrógeno, y el 4,64% en peso de hidrógeno puede ser utilizado en la zona de cracking-I para suplementar el hidrógeno consumido en ella.

Aunque la totalidad del efluente de reformado puede enviarse por la tubería 13 a la zona de extracción 14, una técnica preferida lleva consigo someter sólo la porción superior a heptano a ex-

26.10.72

407044



tracción con disolvente, introduciéndose el material inferior a he
xano en el fraccionador 4, para su separación en él como se ha des
crito anteriormente. La carga a la zona de extracción se introduce
en una porción inferior de una columna de extracción con disolven
5 te en contracorriente a un disolvente agotado que se introduce por
la parte superior de dicha columna, siendo la proporción molar de
disolvente a hidrocarburo de 3,2 : 1,0. aproximadamente. El disol
vente seleccionado es sulfolano y la columna de extracción funciona
a una presión en la parte superior de unos 1,05 kgs/cm².man. y una
10 temperatura del rehervidor de unos 160°C. Se saca como producto de
cabezas una corriente de refinado rica en compuestos saturados mien
tras que la corriente de colas rica en disolvente se introduce en
una zona de destilación extractiva. Se saca un refinado adicional
como corriente de cabezas reunida con el refinado rico en compues
15 tos saturados procedente de la columna de extracción, un total de
358 m³/día, y se hace pasar a través de la tubería 16 a la zona de
cracking-I, 2. El disolvente rico se introduce en un sistema de re
cuperación de disolvente que funciona a presiones lo suficientemen
te bajas y temperaturas altas para llevar hidrocarburos aromáticos
20 como fracción de cabezas mientras se produce una corriente de colas
de disolvente agotado para su retorno a la columna de extracción.
El concentrado aromático, en cantidad de 6,740 m³/día se retira de
la zona de extracción 14 por la tubería 15 y se envía por ella al
depósito de gasolina 24. En lo que respecta a la corriente de refi
25 nado de la tubería 16, se obtienen resultados beneficiosos relativos

26.10.72

407044



a las reacciones subsiguientes de cracking-I, cuando la corriente está sustancialmente desprovista del disolvente seleccionado. Una técnica adecuada para separar el disolvente de la corriente de refinado en la tubería 15, es la descrita en la Patente de EE.UU. nº 3,470,087 (Cl. 208-321).

Con respecto a los 358 m³/día de retorno de refinado en la tubería 16, se producen partiendo de él isobutano y compuestos aromáticos adicionales en las zonas de reacción 2 y 12.

Estos rendimientos adicionales se presentan en la Tabla VII que figura a continuación:

TABLA VII: Rendimientos de refinado convertido

<u>Componente</u>	<u>% en vol.</u>	<u>m³/día</u>
Propano	31,71	113
I-butano	50,68	181
15 N-butano	5,48	20
I-pentano	1,02	3,7
N-pentano	0,34	1,2
Comp. aromáticos	30,78	110

- - - - -

La Tabla VIII que figura a continuación resume los rendimientos volumétricos presentados en las Tablas V, VI y VII anteriores:

25
26.10.72

407044



TABLA VIII: Resumen de rendimientos. Cracking-I más reformación

	<u>Componente</u>	<u>% en vol.</u>	<u>m³/día</u>
	Propano	3,97	632
	I-butano	25,96	4.128
5	N-butano	3,36	534
	I-pentano	14,07	2.237
	N-pentano	2,34	372
	I-hexano	7,69	1.255
	N-hexano	2,20	349
10	Comp. aromáticos	43,08	6.849
	Totales	102,87	16.356

Como indica la Tabla VIII, aproximadamente el 69,0% del concentrado aromático deseado e isobutano fué recuperado. El concentrado aromático tiene un índice de octano de investigación de 115,0 y, cuando se mezcla con los pentanos y hexanos totales produce una gasolina de las características mostradas en la Tabla IX. La fracción de isohexano ha sido fraccionada para mostrar las cantidades de 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 3-metilpentano y 2-metilpentano.

TABLA IX: Gasolina neta, Caso I

	<u>Componentes</u>	<u>m³/día</u>	<u>% en vol.</u>	<u>Octano de investigación</u>
	Isopentano	2.237	20,22	93
	N-pentano	372	3,36	62
25	2,2-DiMeBu	124	1,12	92

26.10.72

407044

-3

NOV 1972



(continuación Tabla IX)

<u>Componentes</u>	<u>m³/día</u>	<u>% en vol.</u>	<u>Octano de investigación</u>
2,3-DiMeBu	144	1,30	104
2-MePe	614	5,55	74
5 3-MePe	373	3,37	74
N-hexano	349	3,16	25
Gasolina aromática	6.850	61,92	115
Totales	11.063	100,00	101,9

10 Los 632 m³/día de propano pueden someterse a deshidrogenación para producir propileno que puede convertirse después por hidrólisis en alcohol isopropílico que tiene un índice de octano de investigación neto, de 110 a 120 aproximadamente. Este, como es lógico, incrementa además tanto el rendimiento como el índice de octano

15 de la gasolina sin plomo. Por otra parte el propileno podría emplearse en una zona de reacción de alcoholación para la producción de alcoholado de C₃ que tiene un índice de octano de investigación neto, de 92,0.

20 En una utilización preferida del presente concepto inventivo, una zona de alcoholación y una zona de isomerización son adicionadas para formar alcoholado a partir del isobutano e isómeros de pentano/hexano a partir del concentrado de pentano/hexano, normal.

25 El pentano y el hexano normales son retirados del sistema de fraccionamiento 4 por medio de las tuberías 8 y 10, respectiva-

26,10.72

407044

-3 NOV 1972



mente, y se introducen en la zona de reacción de isomerización 22.

La zona de isomerización 22 utiliza un lecho fijo de un compuesto catalítico de alúmina, aproximadamente 4,0% en peso de flúor combinado y 0,375% en peso de platino, calculado como metal elemental.

5 Las reacciones se llevan a cabo a una presión de unos 70 kg/cm².man, una temperatura de unos 149°C y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 1,0 : 1,0 aproximadamente; los reactivos atraviesan el lecho catalítico a una velocidad espacial horaria de líquido de 2,0 aproximadamente. La conversión en isómeros tiene una eficacia
10 de 99,0% aproximadamente y con el aumento de volumen debido a la magnitud molecular y a la conversión de algo de hexano en isopentano, se producen 378 m³/día de isopentano, 119 m³/día de 2,2-dimetilbutano, 38 m³/día de 2,3-dimetilbutano, 113 m³/día de 2-metilpentano y 65 m³/día de 3-metilpentano que se envían a la gasolina sin plomo
15 por la tubería 23, fraccionador 4 y tuberías 7 y 9.

Como ilustra el dibujo, y como se ha discutido con anterioridad en esta Memoria, el concentrado de butano en la tubería 6 puede someterse a deshidrogenación en la tubería 17 proporcionando la carga que contiene olefina en la tubería 18, a la zona de reacción
20 de alcoholación 19. En la situación presente, hay disponibles suficientes butilenos externos, procedentes de una unidad de cracking catalítico fluido, y se introducen en la zona de alcoholación 19.

La zona de alcoholación 19 es un sistema de ácido fluorhídrico en el que se introducen 3589 m³/día de butilenos externos,
25 produciendo 6354 m³/día de alcoholado de C₄ que tiene un índice

26.10.72

407044



de octano de 97,0 aproximadamente. El tiempo de reacción, utilizando un reactor sedimentador de ácido bombeado, es de unos nueve minutos, y la relación de ácido a hidrocarburo es de 1,5:1,0 aproximadamente. Las reacciones de alcoholación se efectúan a una temperatura de unos 38°C y a una presión de unas 20 atmósferas. Después de la separación de isobutanos sin reaccionar, que se recirculan, la gasolina alcoholada pasa a través de la tubería 20 al depósito de gasolina sin plomo 24.

Una técnica preferida constituye introducir los 534 m³/día de butano en la zona de isomerización 22, por la tubería 21, para su conversión en ella en isobutano que se alcohola también en la zona de alcoholación 14. A una eficacia de conversión del 99,0% y con el aumento de volumen debido a la magnitud molecular, se hace asequible una cantidad adicional de isobutano de 552 m³/día. En esta situación 478 m³/día de butilenos externos adicionales son necesarios para producir 834 m³/día de alcoholado de C₄ adicionales.

La gasolina neta, sin plomo, incluyendo los 534 m³/día de butanos que no reaccionan en la zona de reacción de alcoholación, tiene las características indicadas en la Tabla X siguiente:

TABLA X: Gasolina neta, Caso II

<u>Componente</u>	<u>m³/día</u>	<u>% en vol.</u>	<u>Octano de investigación</u>
N-butano	534	2,97	94
Isopentano	2.615	14,57	93

26.10.72

407044



(continuación Tabla X)

	<u>Componente</u>	<u>m³/día</u>	<u>% en vol.</u>	<u>Octano de investi- gación</u>
	2,2-DiMeBu	243	1,35	92
5	2,3-DiMeBu	182	1,02	104
	2-MePe	727	4,05	74
	3-MePe	438	2,44	74
	Alcoholado de C ₄	6.354	35,41	97
	Gasolina aromática	6.850	38,19	115
10	Totales	17.943	100,00	101,7

15 Basado en los 15.900 m³/día de alimentación de nueva aportación y los 3.590 m³/día de butilenos externos, el rendimiento volumétrico de la gasolina, que tiene un índice de octano de investigación, neto, de 101,7, es 92,1%.

Lo que antecede demuestra el método mediante el que se lleva a cabo la presente invención y los beneficios proporcionados mediante su utilización.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 30 de Septiembre de 1971, bajo el N° 185.025, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan

25.10.72

pe

407044



para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la producción simultánea de un concentrado aromático e isobutano, a partir de un material de carga cuya zona de ebullición es la de la nafta, que comprende las etapas de: (a) hacer reaccionar dicho material de carga e hidrógeno, en una zona de reacción de cracking hidrogenante, en condiciones de cracking hidrogenante y en contacto con un compuesto catalítico de cracking hidrogenante que consta de un componente de metal noble del Grupo VIII, o un componente de níquel, y del producto de reacción de alúmina y un haluro metálico de Friedel-Crafts
10 sublimado; (b) separar el efluente de producto de cracking hidrogenante que resulta, en una primera zona de separación, para recuperar dicho isobutano y proporcionar un concentrado superior a heptano; (c) hacer reaccionar dicho concentrado superior a heptano en una zona de reformación catalítica, en condiciones de reformación seleccionadas para convertir hidrocarburos nafténicos en hidrocarburos aromáticos.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el efluente de producto reformado se separa en una segunda zona de separación para recuperar dichos hidrocarburos aromáticos y proporcionar una corriente parafínica saturada.

25 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado además porque una parte por lo menos de dicha corriente parafínica saturada se introduce en dicha zona de reacción de cracking

26.10.72

Bez

407044



hidrogenante.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque dichas condiciones de cracking hidrogenante incluyen una temperatura máxima del lecho catalítico comprendida entre 149°C y 343°C aproximadamente.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho efluente de producto reformado se separa para proporcionar una corriente inferior a hexano.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado además porque una parte por lo menos de dicha corriente inferior a hexano se introduce en dicha primera zona de separación.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto catalítico de cracking hidrogenante comprende 0,01% a 2,0% en peso, aproximadamente, de un componente de platino o paladio.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho haluro metálico de Friedel-Crafts es un haluro de aluminio.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque se separa un concentrado de pentano/hexano de dicho producto de cracking hidrogenante efluente de la etapa (b).

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado además porque al menos una porción de dicho con

12.9.73

- 52 -

Bz

407044



centrado de pentano/hexano, se hace reaccionar con hidrógeno en una zona de reacción de hidroisomerización, en condiciones de hidroisomerización seleccionadas para producir una corriente de isómeros de pentano y hexano.

5 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho concentrado de isobutano se alcoholiza con un hidrocarburo olefínico, en una zona de reacción de alcoholización, en condiciones de alcoholización seleccionadas para producir una corriente de hidrocarburo alcoholado normalmen
10 te líquido.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado además porque una parte por lo menos de dicho concentrado de isobutano se hace reaccionar en una zona de reacción de deshidrogenación, en condiciones de deshidrogenación se-
15 leccionadas para producir isobutanos y hacer reaccionar dichos isobutanos en dicha zona de reacción de alcoholización como dicho hidrocarburo olefínico.

13.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado además porque se forma una reserva de gasolina exenta de plomo de alto índice de octano, a partir de
20 al menos las porciones de uno o más hidrocarburos seleccionados del grupo que consiste en dichos hidrocarburos aromáticos, dicha corriente de hidrocarburo alcoholado normalmente líquido y dichos isómeros de pentano y hexano.

25 14.- Un procedimiento para la producción si-

pe

407044



multánea de un concentrado aromático e isobutano.

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

5 Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 SET. 1973

P.A.

Alfonso Blázquez
Portador
Alfonso Blázquez

12.9.73

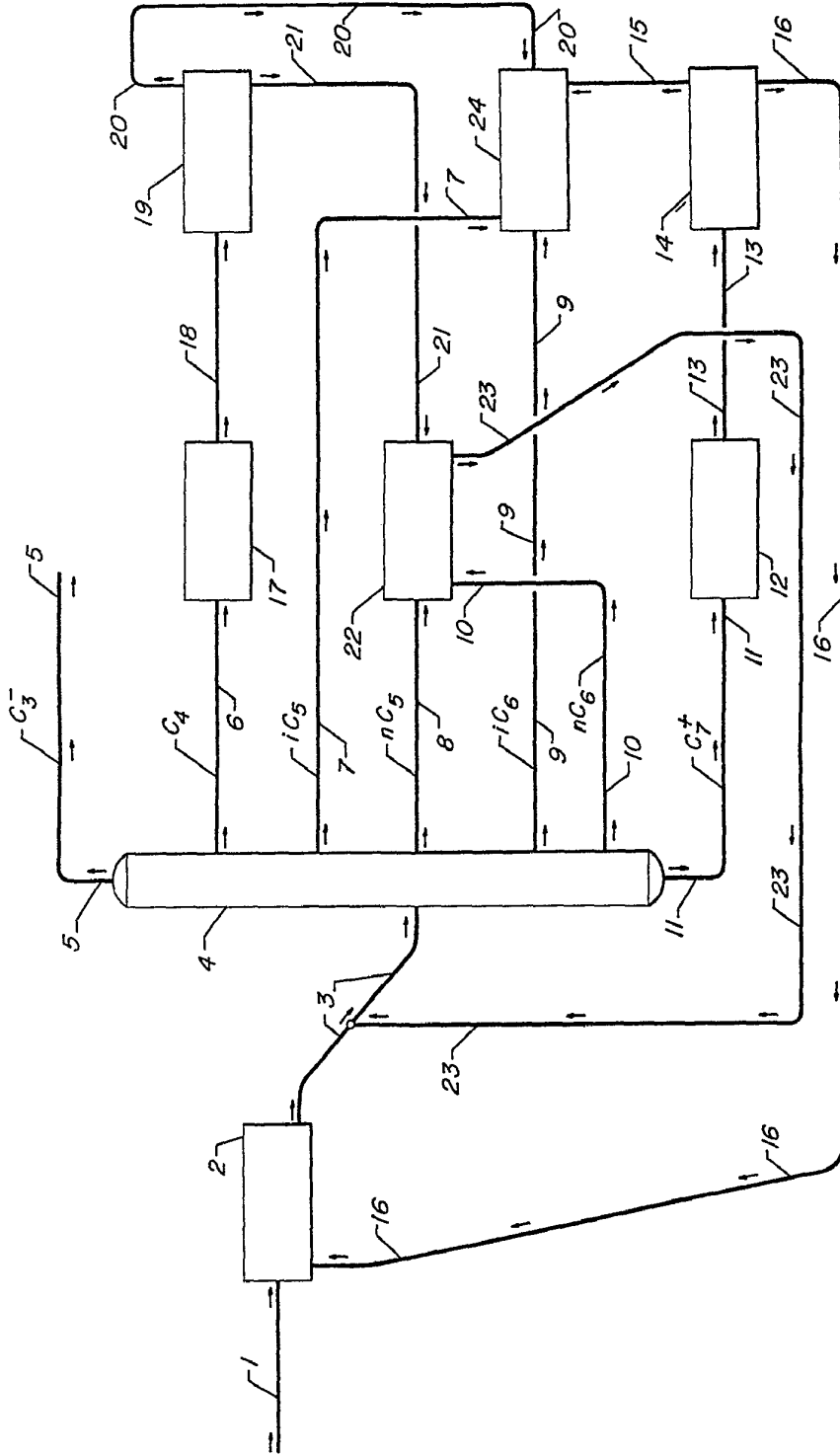
TM

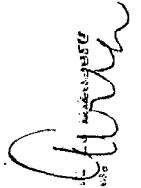
- 54 -

Rey

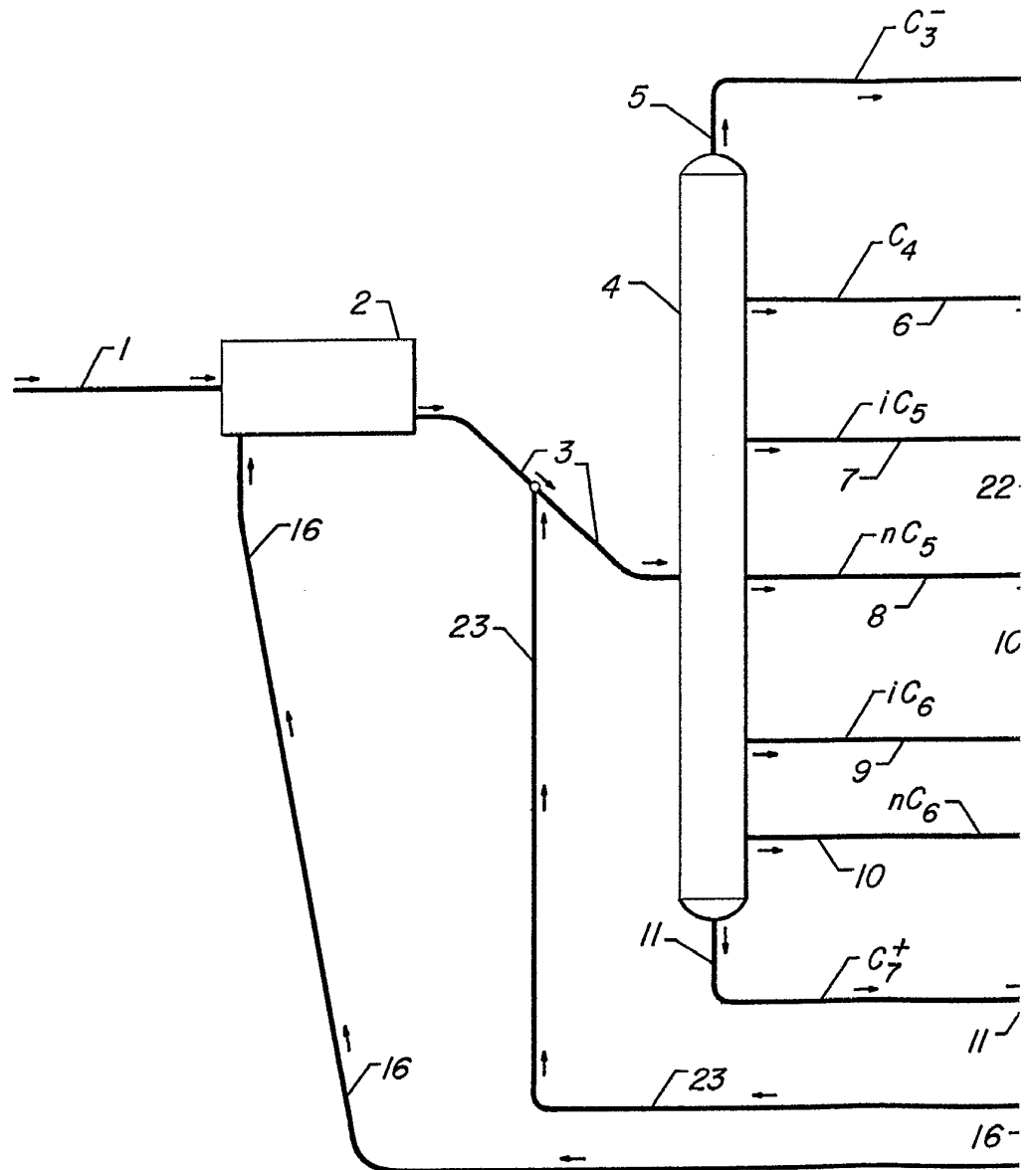
046

046

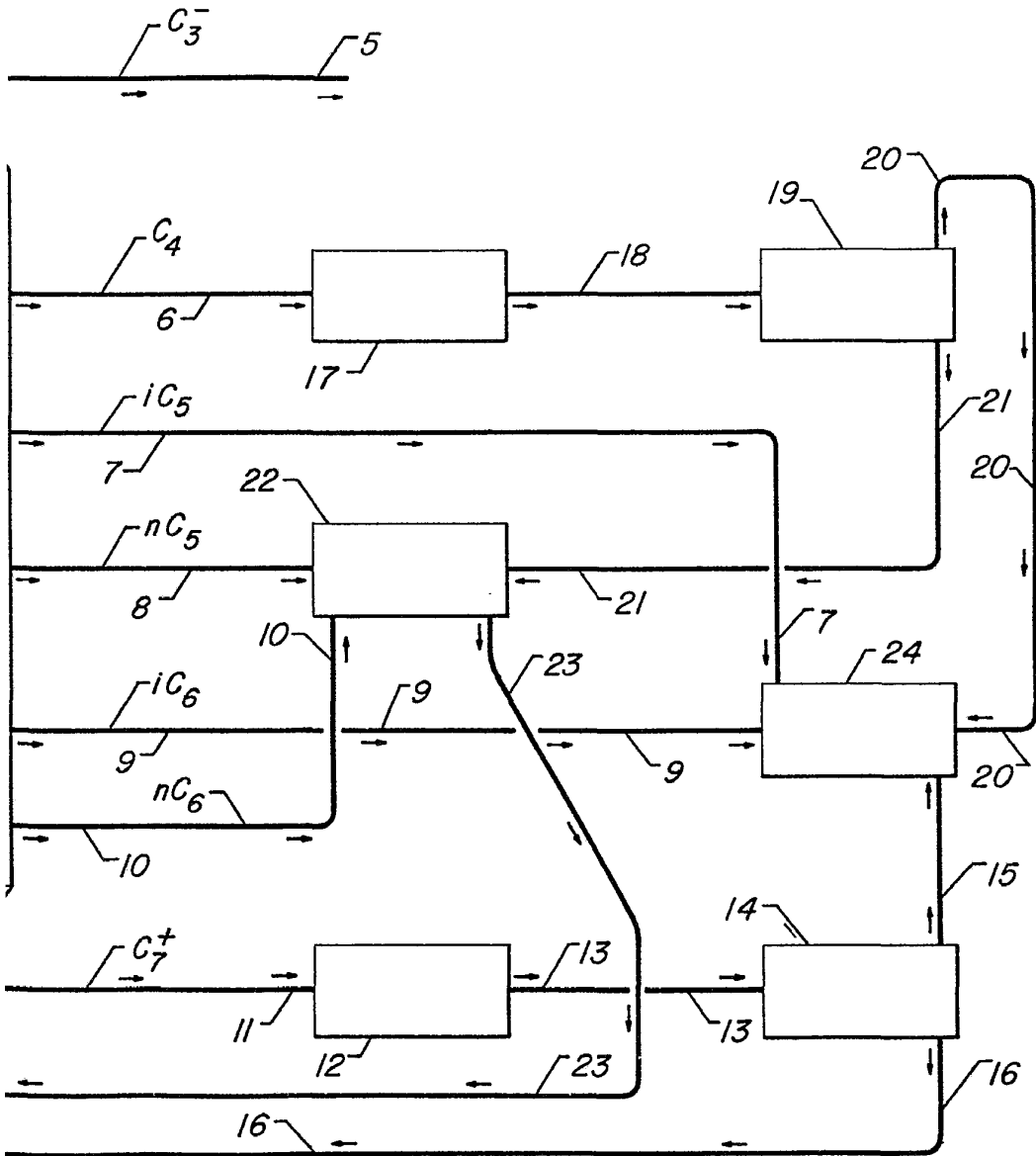



 DESIGNER
 PROJECT NO.

044



044



ATENCION AL CLIENTE
por favor