

409868



409868

P.- 52.919

761/72

MEMORIA DESCRIPTIVA Int. Cl.: C10G

F. e. 16-9-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de PIERREFITTE-AUBY

entidad francesa

con domicilio en 4 Avenue Vélasquez, 75-Paris-8<sup>e</sup>, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE CRAQUEO TERMICO"

(Clase Internacional C10g)

27.1.73

- 1 -

409868

5 FEB.



La presente invención tiene por objeto un procedimiento de craqueo bajo presión en presencia de hidrógeno, que conduce a la producción directa de olefinas en cantidades explotables industrialmente.

5                   Diferentes técnicas de craqueo permiten, hoy día, convertir una gama muy amplia de fracciones del petróleo en hidrocarburos más ligeros, tanto líquidos como gaseosos.

Se pueden distinguir:

- 10 a) el craqueo clásico, cuyas diferentes variantes, térmicas y catalíticas, se emplean desde hace varias décadas en la industria del petróleo para transformar los destilados pesados principalmente en gasolinas ligeras;
- 15 b) el craqueo por vapor, reservado más especialmente a la producción de olefinas a partir de cargas gaseosas o líquidas muy variadas, en presencia de vapor de agua y en las proximidades de la presión atmosférica;
- 20 c) el craqueo hidrogenante, técnica en la que se trabaja en presencia de hidrógeno en exceso y bajo presión, denominada en ciertos casos particulares hidrogenación destructiva.

25                   La expresión "craqueo hidrogenante" no ha de estar entendida aquí en el sentido restrictivo que se le ha dado en la industria del petróleo para denominar ciertos procedimientos catalíticos que trabajan bajo pre-

409868



sión de hidrógeno. Se aplica, en una acepción más amplia, a todas las técnicas de craqueo en presencia de hidrógeno y bajo presión, se empleen o no catalizadores. Cuando se trata del craqueo hidrogenante térmico, las temperaturas son sensiblemente más elevadas que en los procedimientos catalíticos y, en estas condiciones pirolíticas, la transformación de la carga en producto gaseoso es más importante, y puede ser incluso casi total, al menos en lo que concierne a los hidrocarburos parafínicos; para los aromáticos, y por el hecho de la estructura más estable de los núcleos, sólo son afectadas las cadenas laterales, y experimentan una desalcoholación más o menos intensa según la severidad de las condiciones de trabajo.

15 Cuando se dice que en el craqueo por vapor, por ejemplo, la influencia perjudicial de la presión obliga a trabajar a la presión más baja posible y en un medio fuertemente diluido por vapor de agua, es notable que en el craqueo hidrogenante se pueda obtener una gaseificación tal fácil bajo presión y a temperaturas que, a pesar de todo, no son excesivas.

20 Esta particularidad del craqueo hidrogenante debe ser atribuída a la presencia de hidrógeno, el cual contrariamente al vapor de agua en el caso del craqueo hidrogenante, interviene directamente en las

25

409868



reacciones de descomposición por radicales.

El hidrógeno juega igualmente un papel favorable en las condiciones del craqueo, oponiéndose a las reacciones parásitas de condensación y a la formación de polímeros inestables responsables de los fenómenos de formación de coque.

Sin embargo, por el contrario, sobre todo bajo presión, la presencia de hidrógeno favorece la formación de productos saturados en detrimento de las olefinas. Asimismo, contrariamente a las demás técnicas destructivas, todos los procedimientos conocidos de craqueo hidrogenante, ya sean catalíticos o térmicos, se distinguen por la ausencia, o la presencia generalmente débil, de especies no saturadas en los efluentes.

Desde este punto de vista, el craqueo hidrogenante se encuentra evidentemente desfavorecido cuando el objeto de la operación es producir olefinas. En los casos de etileno y del propileno, por ejemplo, se hace necesaria una operación suplementaria de craqueo con vapor, para transformar los compuestos intermedios saturados obtenidos por craqueo hidrogenante en una primera fase.

Ha de indicarse que en un medio fuertemente diluido en hidrógeno, es posible la obtención directa de olefinas con rendimientos excelentes trabajando a la

409868

5 FEB 1954



presión atmosférica. Pero el interés práctico de un craqueo efectuado en estas condiciones es limitado. En efecto, con relación al craqueo por vapor, del que no se diferencia fundamentalmente más que por la sustitución del hidrógeno por vapor de agua, el volumen de los efluentes gaseosos se encuentra fuertemente aumentado, y dado que tendrán que ser comprimidos entre 20 y 40 bares para poder fraccionarlos, los costes correspondientes, ya importantes en el caso del craqueo por vapor, corren el riesgo de alcanzar en este caso niveles prohibitivos.

Es, pues, cierto, que dado el papel favorable del hidrógeno en las reacciones de pirólisis y el inconveniente económico de un craqueo a baja presión, un procedimiento de producción de olefinas, y en particular de etileno y propileno, que trabajase en las condiciones de craqueo hidrogenante, es decir bajo presión de hidrógeno, constituiría un progreso apreciable con relación a la tecnología existente, con la condición de que permite obtener directamente las olefinas buscadas en cantidades explotables industrialmente, y de que se evite el paso por la etapa de los compuestos intermedios saturados, o al menos se limite. Aunque esto puede sorprender a primera vista, un objetivo tal es accesible en la práctica, y se consigue por medio del procedimiento de la presente invención.

409868

5 FEB 1973



Por lo tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento de craqueo térmico bajo presión y en presencia de hidrógeno en exceso, en condiciones que aseguran la conversión directa de cargas de hidrocarburos muy variados, de origen petrolífero u otro cualquiera, en productos de pesos moleculares más pequeños, líquidos y gaseosos, en los que los constituyentes olefínicos se encuentran en proporciones importantes e industrialmente explotables.

La firma solicitante ha comprobado, en efecto, que a alta temperatura, la reducción del tiempo de permanencia a niveles sensiblemente más bajos que los practicados hasta ahora permite, a pesar de la presión y de la presencia de hidrógeno, orientar las reacciones hacia una producción preferente de olefinas ligeras con respecto a las especies saturadas correspondientes, atenuando considerablemente al mismo tiempo la degradación a metano. Incluso para los grados de conversión en hidrocarburos de  $C_1$  a  $C_3$  comparables a los realizados en el craqueo por vapor, los efluentes pueden contener al menos tanto etileno como etano, y del orden de cuatro veces más de propileno que de propano. Sin embargo, estas proporciones no son límites : en las condiciones de trabajo que serán detalladas más adelante, y según la naturaleza de la carga, las relaciones molares etileno/etano

409868

5 FEB



y propileno/propano pueden variar, de manera más general, entre 0,3 y 2 para la primera, y entre 1 y 8 para la segunda.

5 Se puede intentar explicar estos resultados, aparentemente sorprendentes desde el punto de vista termodinámico, suponiendo que una gran proporción de los productos saturados provendría de la hidrogenación de compuestos intermedios olefínicos originados en las reacciones primarias de craqueo, pero que, en las condiciones  
10 operatorias de la invención, la cinética de la hidrogenación de estas olefinas es sensiblemente más lenta que la de su formación.

Como el craqueo hidrogenante es difícilmente realizable en condiciones isotermas, se supondrá  
15 que se caracteriza cada operación por la temperatura leída a la salida del reactor, que en general es la temperatura máxima de reacción, o que difiere poco de ella. Es sabido que la propia concepción del reactor y el perfil de calentamiento pueden tener una influencia no despreciable en los resultados, y que por consiguiente la  
20 temperatura a la salida del reactor no basta para definir por completo el estado térmico del sistema de reacción, pero es evidente para el experto en la técnica que esta temperatura puede considerarse como una indicación de  
25 la severidad del craqueo.

409868

5 FEB 1973



En cuanto al tiempo de permanencia, se definirá como el intervalo de tiempo comprendido entre el momento en que los productos de reacción alcanzan una temperatura de aproximadamente 600°C y el momento en que salen del reactor. Con fines de simplificación, será calculado convencionalmente en las condiciones de presión, de temperatura y de composición a la salida del reactor, y se expresará en segundos.

Una característica fundamental del procedimiento de craqueo hidrogenante según la invención consiste en trabajar bajo presión pero con tiempos de permanencia muy cortos, es decir, en la práctica, entre 0,01 y 0,5 segundos, y eventualmente por debajo de 0,1 segundo, compensando según se precise el efecto desfavorable del descenso del tiempo de permanencia en la conversión por medio de un aumento de temperaturas.

Estas son susceptibles de variar entre amplios límites según el objeto de la operación y la duración de la reacción, extendiéndose el intervalo útil de temperaturas a la salida del reactor entre 625 y 1.000°C.

La presión a la salida del reactor será mantenida entre 5 y 70 bares, y aún mejor entre 10 y 45 bares.

En cuanto a la dilución en hidrógeno, las cantidades utilizadas deben ser tales que la concentra-

409868

5 FEB 1974



ción molar de éste en los efluentes del reactor sean al menos igual a 20%. Los valores elevados de esta concentración son favorables desde el punto de vista del grado de conversión global, y como medio de prevención  
5 contra la formación de productos alquitranosos generadores de coque: pero al mismo tiempo aumentan la tendencia a la hidrogenación de los productos intermedios olefínicos, así como el volumen de gas en circulación y los costes de separación y de recirculación del hidrógeno. Por lo tanto, hay que encontrar un compromiso  
10 en cada caso particular.

En las aplicaciones de la invención, no es en modo alguno imperativo que el hidrógeno empleado sea puro. El gas hidrogenante puede contener, sin inconveniente alguno, otros constituyentes, en la medida en que éstos sean inertes frente a los hidrocarburos y al propio hidrógeno en las condiciones de trabajo, o al menos no provoquen reacciones indeseables. Este es particularmente el caso de los hidrocarburos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  
15  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , etc...), de los óxidos de carbono ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ), del nitrógeno, del vapor de agua, de pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno, etc.... Algunos de estos compuestos pueden incluso ser añadidos con un objeto perfectamente definido, tales como el vapor de agua, el sulfuro  
20 de hidrógeno y los hidrocarburos ligeros que pueden expe-

409868



rimentar un craqueo hidrogenante. Según se precise, estos productos pueden ser introducidos en la carga de hidrocarburos.

Entre los gases industriales utilizables, tal cual son o después de una purificación conveniente, se pueden citar: el gas de reformación catalítica rico en hidrógeno, la fracción de hidrógeno de las instalaciones de producción de etileno, el gas de reformación por vapor, el gas de síntesis de amoníaco, el efluente gaseoso de los reactores de hidrodeshidratación, el gas de hornos de coque, etc...

El efecto favorable del hidrógeno a presión en la lucha contra la formación de negro de humo en ciertas reacciones catalíticas o térmicas es notorio, aunque la eficacia de este medio se reduce a las temperaturas muy elevadas. Desde este punto de vista, los tiempos de reacción muy cortos constituyen un elemento muy favorable, haciendo posible no sólo el trabajo a temperaturas sensiblemente más altas, sino también el tratamiento de una gama más amplia de cargas, comprendiendo en estas las que contienen proporciones importantes de compuestos aromáticos e incluso de olefinas. En efecto, incluso con cargas pesadas y a temperaturas de 800°C o más, no se observa prácticamente ensuciamiento en el mismo reactor trabajando según la invención.

409868



Sin embargo, cuando los efluentes tienen una temperatura demasiado elevada de comienzo de la condensación, tiende a formarse un tapón, con el tiempo, en el recorrido del gas que está enfriándose. Se resuelve este fenómeno muy conocido gracias a un sistema eficaz de "temple", o enfriamiento rápido, por inyección de un flúido (aceite aromático, agua, etc....) que hace descender rápidamente la temperatura de los efluentes por debajo del punto de rocío.

Esta fuerte reducción de la formación de coque constituye una ventaja suplementaria importante del craqueo hidrogenante en las condiciones de la invención. No solamente amplía la gama de las cargas utilizables para la producción de olefinas ligeras, sino que hace igualmente posible, bien el craqueo hidrogenante de nuevo, o bien la recirculación de ciertas fracciones de difícil valorización. De aquí el aumento de los rendimientos a expensas de los subproductos molestos.

En el craqueo por vapor, la relación carbono/hidrógeno de la carga es un dato muy importante, no sólo por su papel en los fenómenos de formación de coque, sino también porque los rendimientos en productos ligeros dependen de ella. En efecto, los grados de formación de estos últimos están relacionados con la cantidad de hidrógeno disponible. Se comprende entonces

409868



que, trabajando bajo presión de hidrógeno, éste pueda compensar en cierta medida el déficit eventual del hidrógeno de la carga, y mejorar sensiblemente los resultados. Esto es lo que se observa en la práctica.

5                   No obstante, en lo que concierne a los compuestos aromáticos, que son en parte responsables de los valores elevados de la relación C/H, y dado que sus núcleos tienen una gran estabilidad térmica y son relativamente refractarios a la acción del hidrógeno  
10 en las condiciones de trabajo, su presencia en la carga no es más que tolerada, a no ser que no lleven cadenas laterales suficientemente largas para experimentar un craqueo hidrogenante.

                  Salvo esta limitación, solos o en mezcla,  
15 cla, todos los hidrocarburos destilables que tienen un número de átomos de carbono de al menos dos, y preferiblemente comprendido entre 3 y 30, pueden someterse ventajosamente al craqueo hidrogenante según la invención. Entre las cargas industriales se pueden citar :  
20 las fracciones de petróleo que van desde los gases licuados a los destilados pesados, la gasolina natural, los productos de reformación catalítica, ya sea tal como son o bien después de una extracción parcial o total de los compuestos aromáticos, los productos de  
25 craqueo hidrogenante, ciertas gasolinas de pirólisis,

409868



tales como la gasolina de craqueo por vapor, diversos hidrocarburos específicos, así como mezclas de estos diferentes productos.

Las impurezas, especialmente las sulfuradas y las nitrogenadas, que algunas de estas cargas pueden contener, no obstaculizan el craqueo hidrogenante, y en gran parte son descompuestas en las condiciones de la reacción. Cuando el contenido de azufre es muy elevado puede justificarse su eliminación previa. Sin embargo, es deseable que esta eliminación no sea total, porque los compuestos sulfurados tienen un efecto favorable que se opone a la formación de coque. Cuando se emplean cargas demasiado pobres en azufre, incluso está indicado añadirles pequeñas cantidades de un agente sulfurante, o incluso hacer que el hidrógeno de dilución contenga un poco de sulfuro de hidrógeno.

En lo que se refiere a los productos obtenidos, cuando la carga no es muy aromática y se trabaja a gran severidad, predominan en ella los hidrocarburos de  $C_1$  a  $C_4$ : en ciertos casos pueden representar más del 90% del total. La reducción del tiempo de permanencia va acompañada, no sólo del aumento de los no saturados, sino también de una gran reducción de la degradación en metano, cuya proporción con respecto al conjunto de los hidrocarburos de  $C_1$  a  $C_4$  puede mantenerse sin

409868



dificultad al nivel de alrededor del 20% en peso, en tanto que no se impongan severidades extremas de craqueo. La producción de los  $C_2$ , que representan el potencial en etileno, es sensiblemente superior a la de  $CH_4$ ; también sobrepasa a la de los  $C_3$ . El propileno es el constituyente individual generalmente más abundante a severidad moderada, pero se puede reducir considerablemente su producción según se requiera aumentando la temperatura. La fracción de  $C_4$  es muy rica en butenos y en isobuteno.

La constitución de los productos líquidos y las cantidades que son producidas de los mismos dependen mucho de la carga y de la severidad del craqueo hidrogenante. Evidentemente, son tanto más ricas en compuestos aromáticos cuanto más cantidad de los mismos haya al comienzo, pero también se encuentran en ellos olefinas, así como compuestos vinilaromáticos. En general, se observa un aumento de la cantidad de compuestos aromáticos con relación a la presente en la carga lo que permite suponer que intervienen reacciones de ciclización-deshidrogenación de parafinas y de deshidrogenación de naftenos en más de una desalcoholación más o menos intensa de compuestos alcoholaromáticos.

Hay que resaltar que, con relación al craqueo por vapor, los compuestos acetilénicos y las diolefinas se encuentran en cantidades considerablemente

409868

5



más bajas, lo mismo que los productos pesados de condensación.

5 Como ya se ha dicho, una ventaja apreciable del craqueo hidrogenante en las condiciones de la invención es el poder recircular, en grandes proporciones, ciertos productos craqueados sobrantes, o incluso craquearlos de nuevo en un reactor separado: la fracción propilénica, la fracción de  $C_4$ , la gasolina craqueada e incluso las fracciones más pesadas. La experiencia muestra que estos productos son recirculables tal como están, después de la eliminación de los residuos pesados si es el caso; pero para suprimir todo riesgo de ensuciamiento posible de los circuitos de precalentamiento, puede considerarse preferible someterlos a una 10 ligera hidrogenación previa. Es igualmente posible, como variante, aplicar este tratamiento hidrogenante aguas abajo del reactor de craqueo hidrogenante, para reducir, por la misma causa, las dificultades en el curso del fraccionamiento de los productos craqueados.

20 En la práctica, hay que ajustar en cada caso particular las proporciones de recirculación para evitar la acumulación inútil de los compuestos aromáticos. El diagrama de conjunto del procedimiento puede concebirse de tal manera que los trasiegos consistan en 25 un corte aromático ligero (comparable a un benceno de

409868



coquería), y eventualmente otra corte rico en naftaleno y alcoholnaftalenos.

5 Ha de entenderse, sin embargo, que en ciertos casos la valoración directa de ciertos co-productos puede ser económicamente más ventajosa que su recirculación o su nuevo craqueo. Aparte de la química, el campo de los carburantes es, sin duda, el que presenta más posibilidades desde este punto de vista. La fracción de  $C_4$ , así como la fracción de  $C_3$ , eventualmente sobran-  
10 tes, constituyen materias primas seleccionadas para la alcoholación; la fracción "gasolina", tratada convenientemente, es utilizable ventajosamente en los carburantes para motores, a causa de su elevado índice de octano; la fracción de más de 180-200°C, obtenida de cargas pesa-  
15 das, puede proporcionar, después de una hidrogenación, una base excelente para carburantes de aviones a reacción.

Ha de indicarse que, en la medida en que estas aplicaciones lo justifican, es fácil aumentar la  
20 obtención de los productos líquidos aligerados trabajando en condiciones más suaves, por ejemplo entre 625 y 700°C, con o sin recirculación o re-craqueo de ciertas fracciones. La producción de gas se encuentra reducida entonces, pero siempre es posible conseguir que la pro-  
25 porción de olefinas sea preponderante en él.

409868



La valorización de los coproductos gaseosos del craqueo hidrogenante no presenta un gran problema. El etano, y eventualmente el propano (si se efectúa la separación propileno-propano) tienen que considerarse aparte, pues representan etileno y propileno en potencia, que vienen a añadirse a la producción directa de estas olefinas. Serán transformados, por ejemplo, en hornos anexos de craqueo por vapor. Pero también pueden alimentar, del mismo modo que el metano cuyo empleo es a elección, una instalación de producción de hidrógeno o de gas de síntesis, por ejemplo por reformación por vapor. A falta de un uso mejor, el metano, y eventualmente los sobrantes de etano o de propano, podrían servir de combustible. Si no existe salida para el propileno, la fracción propilénica bruta puede ser recirculada o sometida de nuevo a craqueo hidrogenante.

Pero en este caso, y de manera general cuando es débil la demanda de productos distintos al etileno, puede ser ventajoso tratar primero de llevar al máximo la severidad del craqueo hidrogenante, o sea la conversión en productos ligeros, con el fin de reducir al mínimo la formación de co-productos y de limitar las eventuales recirculaciones.

En la práctica, la única variable sobre la que se puede actuar para aumentar la severidad en las pro

409868



porciones deseadas es la temperatura. En cuanto al tiempo de permanencia, lógicamente, será necesario reducirlo si se trabaja a niveles térmicos superiores, para no afectar demasiado desfavorablemente la selectividad en productos útiles y para no acentuar la degradación a metano.

La dificultad de realizar una operación de craqueo en estas condiciones extremas de temperatura y de tiempo de permanencia es muy conocida para el experto en la técnica.

En efecto, desde el punto de vista técnico, las temperaturas que se pueden alcanzar en los reactores de craqueo están limitadas, tanto por el estado térmico de los aceros utilizados para los tubos como por la importancia de los flujos de calor a transmitir a los reaccionantes. Estos flujos son en general muy elevados, como consecuencia particularmente de los tiempos de permanencia muy cortos y de la endotermicidad de las reacciones que conducen a las olefinas.

En el caso particular del craqueo en presencia de hidrógeno según la invención, como consecuencia de los fenómenos inevitables de hidrogenación, la reacción es globalmente menos endotérmica que en el caso del craqueo puramente térmico, e incluso puede ser exotérmica en ciertas circunstancias. Pero el objetivo de una selec-

409868



tividad máxima en olefinas y, por consiguiente, los tiempos de permanencia más reducidos, hacen que sea aún más difícil, en el caso del craqueo hidrogenante, alcanzar niveles térmicos muy elevados.

5                   A riesgo de que se reduzca la selectividad para las olefinas, la firma solicitante ha pensado favorecer, por el contrario, hasta un cierto grado, las reacciones de hidrogenación que normalmente se tratan de limitar, de modo que se cree una fuente de calor interna, gracias a la exotermicidad controlada así causada, y permitir que la reacción transcurra a la temperatura deseada sin ser dependiente de las condiciones exteriores de calentamiento.

10

Aunque los niveles térmicos alcanzables por este medio original y eficaz pueden exceder fácilmente de 1.000°C, se ha comprobado que trabajando preferiblemente entre 850 y 1.000°C es posible alcanzar rendimientos muy interesantes de etileno, a pesar del aumento de la producción de productos saturados.

15

Es cierto que la exotermicidad se consigue a costa de un mayor consumo de hidrógeno. Por lo tanto, para este modo particular de aplicación de la invención, se tiene que adoptar una relación hidrógeno/carga sensiblemente superior, en comparación con el caso en que se trata de reducir al mínimo los fenómenos de hidrogenación.

20

25

409868

5 FEB. 1973



La hidrogenación conduce en general al etano y al metano, pero contrariamente a lo que se podría temer, se comprueba que la formación de etano es relativamente importante. Lo que es aún más inesperado es el aumento de los grados de conversión en etileno en estas condiciones de trabajo, que, normalmente, deberían favorecer la saturación de las olefinas.

En definitiva, teniendo en cuenta un craqueo complementario del etano en etileno, los rendimientos finales de etileno son muy elevados : pueden sobrepasar el 45%, e incluso el 50% en ciertos casos particulares. Llegado el caso, ciertos reciclos pueden mejorar estos resultados.

El craqueo del etano proporciona además una cantidad importante hidrógeno, que es enviada de nuevo al craqueo hidrogenante. De aquí la reducción muy sensible del consumo neto de hidrógeno.

Ha de indicarse que la recirculación de fracciones olefínicas, y de manera más general, el tratamiento de cargas que contienen olefinas, facilita por naturaleza la obtención de condiciones exotérmicas controladas, pues, para obtener resultados idénticos, el craqueo de un hidrocarburo olefínico es menos endotérmico que el de una parafina; incluso puede ser exotérmico en ciertos casos, y lo es siempre para el propileno.

409868

5 FEB



El propileno constituye, por otro lado, un caso particular, porque su craqueo no puede hacerse sin formación de coque más que en presencia de hidrógeno. Su craqueo hidrogenante da excelentes grados de conversión en etileno, particularmente en las condiciones de severidad extrema definidas anteriormente. Se ha comprobado, no obstante, que es preferible someterlo a un craqueo hidrogenante en mezcla con hidrocarburos más pesados, pues los grados de conversión son entonces más elevados.

Hay que indicar igualmente el interés particular que puede presentar el procedimiento de craqueo hidrogenante según la invención como prolongación de una instalación de producción de etileno por craqueado por vapor. El tratamiento por este medio de todos los coproductos sobrantes, comprendida en ellos la fracción de  $C_3$ , por separado o en mezcla, puede dar una gran flexibilidad de explotación a tal conjunto, aumentando los rendimientos de los productos más solicitados.

Sea cual fuere la manera de realizar el craqueo hidrogenante según la invención, es decir que se trabaja en condiciones endotérmicas o de exotermicidad controlada, es necesario en la práctica suministrar calor al medio de reacción.

Esta aportación de energía a los reaccionantes precalentados podrá efectuarse por cambio a través de

409868



las paredes de un reactor tubular, ya sea por combustión  
parcial in situ, ya por mezcla con flúidos sobrecalentados,  
tales como hidrógeno, vapor de agua, plasma, gas de  
combustión (por ejemplo los efluentes de las post-combus-  
5 tión de una instalación de fabricación de amoníaco).

En el caso de los reactores tubulares, y  
más particularmente cuando se trabaja en condiciones en-  
dotérmicas, la presión y los cortos tiempos de permanen-  
cia imponen flujos de calor muy importantes. Es un pro-  
10 blema tecnológico difícil, pero hay numerosos medios pa-  
ra llegar a una solución aprovechable; entre otros

- a) reducción del diámetro de los tubos,
- b) adopción de velocidades elevadas de  
circulación,
- 15 c) aumento de la temperatura radiante del  
recinto,
- d) empleo de tubos con núcleo macizo y pa-  
so anular para el gas, con el fin de aumentar la relación  
superficie/volumen,

20 e) dilución de los reaccionantes, ya sea  
por aumento de las recirculaciones (hidrógeno, hidrocarbu-  
ros gaseosos, compuestos aromáticos ligeros), ya sea recu-  
rriendo a un flúido auxiliar tal como el vapor de agua.

Se advertirá que a causa de la presión, el  
25 peso del reactor es considerablemente reducido con respec-

409868



to al caso de una reacción a presión atmosférica, y depende poco del diámetro de los tubos. A escala industrial, ésto deja una gran libertad para la elección de esta dimensión.

5                   Lo mismo sucede con las velocidades de circulación de los reaccionantes, pues la pérdida de carga no es una limitación crítica para una reacción que sólo está afectada débilmente por la presión.

10                   La descripción del procedimiento y los comentarios que anteceden, con el diagrama y los ejemplos que se derán, permiten apreciar múltiples maneras en que su integración es posible en una refinería o un complejo petroquímico destinado a la producción de los grandes compuestos intermedios, tales como olefinas, compuestos aromáticos, amoníaco, etc....

15                   La figura que se adjunta ilustra de manera esquemática un caso particular de aplicación industrial del procedimiento de la invención. Como complemento, se ha indicado sobre este esquema el craqueo del etano y del propano que contribuyen a hacer máxima la producción de etileno y de propileno, así como los circuitos de enfriamiento rápido o "temple" y de recirculación o re-craqueo de los co-productos líquidos; pero ha de entenderse que el esquema es susceptible de modificaciones variadas que ponen en práctica los diferentes modos de realización que han sido

409868

5 FEB



descritos anteriormente.

En este diagrama, la instalación de craqueo hidrogenante propiamente dicha, 2, recibe la carga, puesta previamente a la presión requerida por medio de la bomba 1, y mezclada en 11 con el hidrógeno o el gas hidrogenante recirculado, y eventualmente en 12 con los productos líquidos recirculados. El separador 3 bajo presión permite la separación de los productos gaseosos 4 de los líquidos 5, que alimentan respectivamente las unidades 6 y 7, destinadas a fraccionarlos después de los tratamientos habituales requeridos en la práctica.

En 8 hay una instalación anexa de craqueado por vapor, que funciona con el etano y el propano que proceden de 6, volviendo de nuevo los productos craqueados a la instalación de fraccionamiento.

La fracción de hidrógeno, completada por medio de una aportación de hidrógeno en 9 en el caso en que el balance de hidrógeno sea deficitario, es recirculada al craqueo hidrogenante a través del compresor 10.

Se ha previsto en 13 la eventualidad, bien de recircular al circuito inicial 1-2, bien craquear de nuevo a un reactor suplementario, 14, los co-productos similares procedentes de los fraccionamientos 6 y 7.

Si se emplea un sistema de "temple", el aceite pesado empleado con este fin, constituido en general por

409868

5 FEB 1973



productos pesados del craqueo hidrogenante, es inyectado en 15, inmediatamente a la salida del reactor de craqueo hidrogenante.

Los ejemplos se dan a título indicativo, y  
5 no tienen ningún carácter limitativo. Están escogidos entre numerosos ensayos efectuados en una instalación experimental que comprende un reactor tubular calentado eléctricamente, y que recibe la carga previamente vaporizada en presencia de hidrógeno, o de gas hidrogenante, y precalen-  
10 tada hasta cerca de 500°C. A la salida del reactor los productos son enfriados y condensados rápidamente. En el caso en que se efectúe un "templado" con aceite (ejemplos 2, 3, 4 y 7), éste es inyectado a la salida inmediata del tubo de reacción. Los productos son separados a la tempera-  
15 tura ambiente en un separador bajo presión, que da una primera fase gaseosa que contiene el hidrógeno y la mayor parte de los hidrocarburos gaseosos, y una fracción líquida descargada en continuo. Una vez expandida, ésta libera un gas rico en hidrocarburos ligeros, y deja un líquido que  
20 será fraccionado y analizado, así como los dos flujos gaseosos. El balance de la operación es establecido a partir de las composiciones así determinadas, y de los caudales medidos a la entrada y a la salida.

25

409868



Ejemplo 1.

Un corte de queroseno de intervalo de des-  
tilación de 150-283°C, que contiene 20% de compuestos org-  
máticos (método FIA) es hidrogenada a 21 bares absolutos  
de presión, en presencia de hidrógeno puro y a una tempe-  
ratura de 794°C a la salida del reactor. El tiempo de per-  
manencia por encima de aproximadamente 600°C, es de 0,085  
segundos, y la dilución molar en hidrógeno es de 34,4% en  
los efluentes del reactor.

El balance de la operación, así como las  
características de la carga y las condiciones esenciales  
de trabajo, se resumen en la tabla I (1ª columna).

Ejemplo 2

Se realizó una serie de ensayos sucesivos  
empleando la misma materia prima que en el ejemplo 1 an-  
terior, en mezola, cada vez, con la fracción de 150-250°C  
recuperada del craqueo hidrogenante anterior, con el fin  
de aproximarse a un régimen equilibrado. Los resultados  
al cabo del tercer reciclado se indican en la tabla I  
(2ª columna), al mismo tiempo que las condiciones de tra-  
bajo. Estos resultados se expresan con relación a la car-  
ga fresca, y corresponden a una alimentación que compren-

409868

5 FEB. 1973



de 25% de producto recirculado. Se ha indicado también el balance potencial de tal operación cuando se supone además la recirculación de los hidrocarburos de  $C_4$  y  $C_5$ , y teniendo en cuenta el craqueo por vapor del etano y del propano producidos simultáneamente.

### Ejemplo 3

Un gasoil de intervalo de destilación 165-345°C, que contenía aproximadamente 25% de compuestos aromáticos, fue sometido a un craqueo hidrogenante bajo una presión de 21 bares absolutos, en presencia de hidrógeno puro y a una temperatura de 815°C. El tiempo de permanencia fue de 0,075 segundos, y la dilución molar en hidrógeno, de 42,5% en los efluentes del reactor.

Las características de la carga, las condiciones de trabajo, y el balance de la operación se indican en la Tabla I (3ª columna).

### 20 Ejemplo 4

Se repitieron, con el gasoil del ejemplo 3 anterior, ensayos de recirculación análogos a los del ejemplo 2, salvo en que el producto recirculado comprendía, esta vez, la fracción de 150-330°C, en lugar de la

409868



fracción de 150-250°C. Los resultados de la operación final, para una mezcla entrante que contenía 24% de productos recirculados, se resumen en la Tabla I (4ª columna), así como el balance potencial, suponiendo además el reciclado de los hidrocarburos de C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> y teniendo en cuenta el craqueo por vapor del etano y del propano.

### Ejemplo 5

10 Una nafta ligera de intervalo de destilación 37-101°C fue sometida a craqueo hidrogenante bajo una presión de 21 bares absolutos, en presencia de hidrógeno puro y a una temperatura correspondiente a 810°C a la salida del reactor. El tiempo de permanencia a partir  
15 de aproximadamente 600°C fue de 0,12 segundos, y la dilución molar en hidrógeno, de 40%, en los efluentes del reactor.

El balance de la operación, así como las características de la carga y lo esencial de las condiciones de trabajo, se resumen en la tabla II adjunta (1ª  
20 columna). En la 2ª columna figura el balance potencial que podría alcanzarse cuando se buscan los productos máximos de etileno y de propileno, admitiendo el reciclado de los hidrocarburos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> y de una parte conveniente  
25 de la gasolina C<sub>6</sub> - 200°C, y teniendo en cuenta el cra-

409868



queo por vapor del etano y el propano.

Ejemplo 6

5                   Una mezcla de naftas y de producto de re-  
formado catalítico con un contenido de 23% de compuestos  
aromáticos y que destilaba entre 48 y 224°C, fue sometida  
a craqueo hidrogenante a una presión de 21 bares ab-  
solutos, a una temperatura correspondiente a 815°C a la  
10 salida del reactor, y en presencia de un gas de dilución  
que comprendía 72,9% de hidrógeno, 14,5% de metano y  
12,6% de etano. El tiempo de permanencia y la dilución  
en hidrógeno eran comparables a los del ejemplo ante-  
rior.

15                   Las condiciones de trabajo y los resulta-  
dos obtenidos son resumidos en la tabla II (3ª columna).  
Se observará el aumento de la relación etileno/etano,  
resultante en gran parte de la deshidrogenación de una  
parte del etano entrante.

20                   La 4ª columna de la tabla da, como para  
el ejemplo anterior, el balance potencial, admitiendo la  
recirculación de los C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> y de la gasolina de C<sub>6</sub> -200°C,  
con craqueo por vapor del etano y del propano.

25

409868



Ejemplo 7

Un gasoil de características idénticas al del ejemplo 3 fue sometido a craqueo hidrogenante a temperatura más moderada y a presión más elevada.

Las condiciones de trabajo y el balance de la operación se indican en la tabla III (1ª columna).

Ejemplo 8

10

Un aceite parafínico de intervalo de destilación 160-380°C y de peso específico 0,864, fue sometido a craqueo hidrogenante a una temperatura de 753°C a la salida del reactor, y bajo una presión de 21 bares absolutos. El tiempo de permanencia fue de 0,075 segundos, y la dilución en hidrógeno del 38% en los efluentes del reactor.

Los datos y los resultados referentes a esta operación figuran en la tabla III (2ª columna).

20

Ejemplo 9

Como el craqueo hidrogenante a temperatura relativamente baja puede presentar interés en algunos casos particulares, se han incluido en la tabla III (3ª co-

25

409868



lumna) los resultados de un ensayo efectuado a 680°C con una fracción pesada de gasoil, que tenía 0,843 de peso específico y un intervalo de destilación de 248-375°C.

5 Ejemplos 10 a 12

Estos ejemplos (véase tabla IV) ponen en evidencia de modo cuantitativo el interés de trabajar a las temperaturas más elevadas posibles, manteniendo al mismo tiempo los tiempos de permanencia a niveles muy bajos, cuando se pretende alcanzar la máxima producción de etileno.

La carga empleada en el ejemplo 10 es idéntica a la del ejemplo 5. La de los ejemplos 11 y 12 es una nafta pesada de intervalo de destilación 145-198°C, y de poco contenido de compuestos aromáticos.

Ejemplo 13

Este ejemplo (véase tabla V) se refiere al craqueo hidrogenante, a temperatura elevada, de una gasolina ligera procedente de un craqueo por vapor efectuado en condiciones moderadas. Muestra en particular la excelencia de la aromaticidad de la fracción líquida resultante del craqueo hidrogenante.

409868



Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra el interés del craqueo hidrogenante de gran severidad aplicado a una carga que contiene una alta proporción de propileno, o sea en este caso: 70 partes de propileno por 30 partes de nafta idéntica a la de los ejemplos 11 y 12 (véase tabla V).

La tabla VI da, para los ejemplos 10 a 14, los balances ponderales netos después del craqueo por vapor del etano co-producido. Si se desea, la fracción propileno-propano, así como ciertos constituyentes más pesados, de los productos sometidos a craqueo hidrogenante, pueden ser recirculados o sometidos a una segunda operación de craqueo hidrogenante según la invención, contribuyendo así a la mejora de los rendimientos finales en etileno.

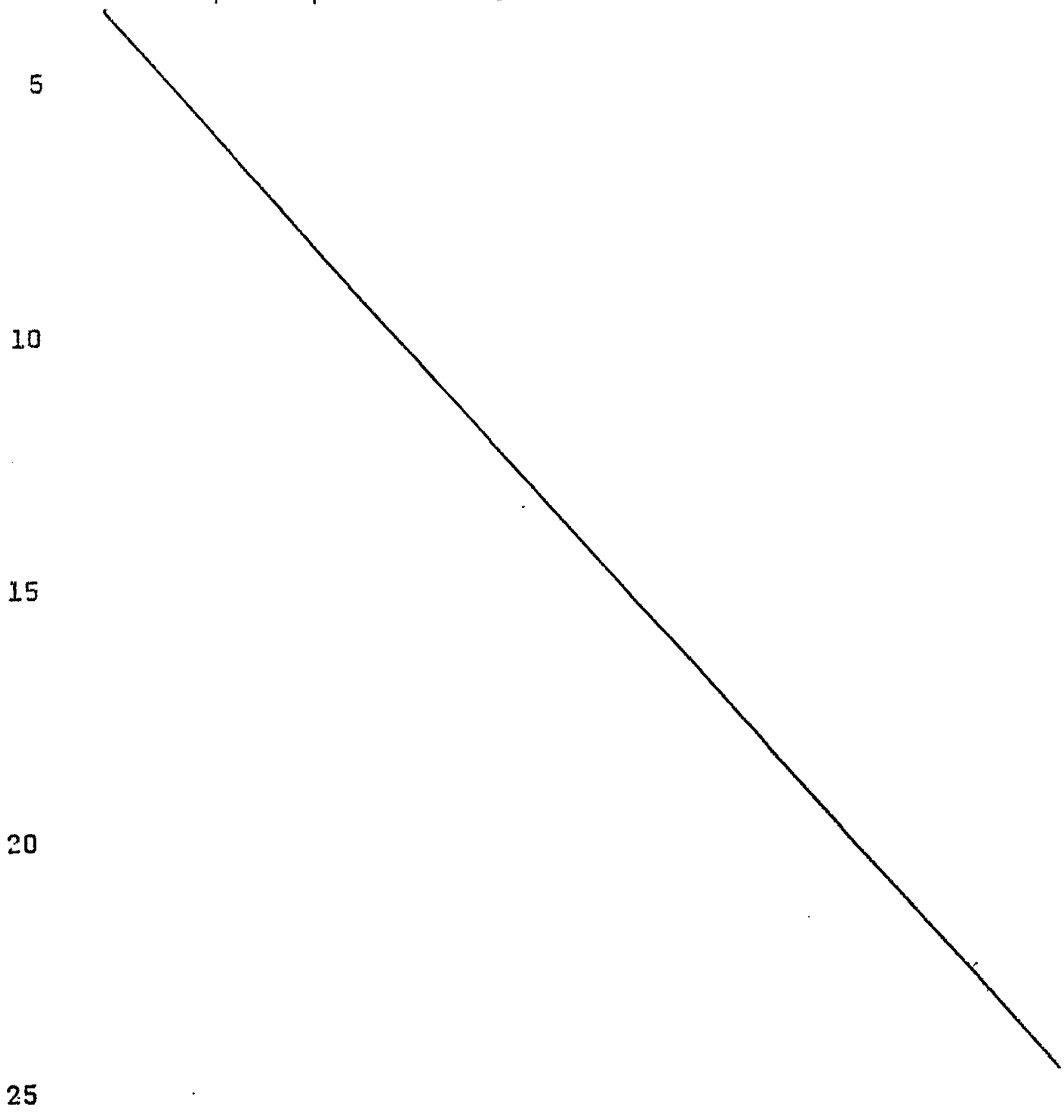
Ha de observarse el aumento sensible del consumo de hidrógeno cuando se trabaja en las condiciones más severas de los cinco últimos ejemplos con relación a los ejemplos anteriores.

La posibilidad de alcanzar severidades muy fuertes en condiciones estables de funcionamiento resulta en definitiva del control de este consumo. Los resultados obtenidos por la firma solicitante muestran

409868



que este control es perfectamente realizable, combinando de modo conveniente la cantidad de hidrógeno utilizado y el tiempo de permanencia.



409868



TABLA I

Ejemplo nº	1	2	3	4	
	<u>Carga líquida:</u>				
5	Peso específico a 20°C	0,800	0,819	0,821	0,832
	Intervalos de destilación:				
	Punto inicial	150°C		165°C	
	10%	169 "		190"	
	50%	198 "		259"	
10	90%	257 "		323"	
	Punto final	283 "		345"	
	Residuo	3%		3%	
	Contenido de compuestos aromáticos, aprox.				
		20%		25%	
15	<u>Gas de dilución</u>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
	<u>Condiciones de trabajo</u>				
	Presión	21 bares	21 bares	21 bares	21 bares
20	Temperatura a la salida del reactor	794°C	810°C	815°C	814°C
	Tiempo de permanencia a T > 600°C	0,085 sg.	0,115 sg.	0,075 sg.	0,090 sg.
25	H <sub>2</sub> a la salida del reactor, % molar	34,4%	39%	42,5%	36,1%

409868



TABLA I (Continuación)

Ejemplo nº	1	2	3	4	
	<u>Balance ponderal, %</u>				
	<u>de carga fresca</u>				
5	Metano	12,9%	13,0%	15,8%	17,4%
	Etileno	12,7"	14,6"	13,8"	14,7"
	Etano	12,7"	13,4"	15,5"	16,2"
	Propileno	13,8"	16,7"	13,3"	16,1"
	Propano	3,9"	4,5"	3,9"	4,7"
10	TOTAL C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub>	56,0 %	62,2 %	62,3 %	69,1 %
	C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub>	7,1%	11,3%	5,7%	7,0%
	Gasolina C <sub>6</sub> -150°C	11,3%	16,9%	9,2%	13,4%
	Destilado > 150°C	22,6%	)	14,5%	)
15	Residuo ( > 300°C)	4,3%	) 11,0%	) 10,4%	) 12,3%
	TOTAL >> C <sub>4</sub>	45,3 %	39,2 %	39,8 %	32,7 %
20	Consumo de H <sub>2</sub> , m <sup>3</sup> /100 kg.	15 m <sup>3</sup>	16 m <sup>3</sup>	24 m <sup>3</sup>	25 m <sup>3</sup>

25

27.1.73

409868



TABLA I (Continuación)

Ejemplo nº	1	2	3	4
5	<u>Balance potencial: recirculación de los hidrocarburos de</u>			
	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> y craqueo por vapor de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
	Metano por ciento de carga fresca	18,1%		22,1%
	Etileno " " "	32,3%		32,9%
10	Propileno " " "	21,1%		19,2%
	Gasolina de C <sub>6</sub> - 150°C	"	18,0%	14,0%
	Pesados " " "	11,3%		13,1%
	Consumo neto de H <sub>2</sub> estimado,			
	m <sup>3</sup> /100 kg.	9 a 10		15 a 16
15				

Ejemplo nº 2 - 75 partes de carga fresca;  
25 partes de fracción de 150-250°C recirculada.

20 Ejemplo nº 4 - 76 partes de carga fresca;  
24 partes de fracción de 150-330°C recirculada.

25

27.1.73

409868



TABLA II

Ejemplo nº	5		6	
	<u>Carga líquida</u>			
5	Peso específico a 20°C	0,663		0,738
	Intervalos de destilación:			
	Punto inicial	37°C		48°C
	10%	47 "		67 "
	50%	59 "		133 "
10	90%	81 "		200 "
	Punto final	101 "	Véase A	224 " Véase A
	Residuo	1%	más	1,5% más
	Contenido de compuestos aromáticos	<2%	abajo	abajo
15	<u>Gas de dilución</u>	H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
	<u>Condiciones de trabajo</u>			
	Presión	21 bares		21 bares
20	Temperatura a la salida del reactor	810°C		815°C
	Tiempo de permanencia a T > 600°C	0,12 sg.		0,125 sg.
25	H <sub>2</sub> a la salida del reactor, % molar	40%		41,5%

409868



TABLA II (Continuación)

Ejemplo nº	5	6	6	6	
	<u>Balance ponderal,</u>				
	<u>% de carga líquida</u>				
5	Metano	11,4%	22,6%	11,3%	17,9%
	Etileno	11,3	38,8	11,2	27,9
	Etano	12,4	-	8,8	-
	Propileno	17,2	30,9	13,9	20,4
	Propano	4,0	-	3,6	-
10	Total de los hidrocarburos	56,3%	92,3%	48,8%	65,5%
	$C_1$ a $C_3$				
	Hidrocarburos				
15	$C_4$ y $C_5$	23,4%	-	9,6%	-
	Gasolina $C_6$ - 200°C	20,0	6,5	37,8	29,7
	Pesados	0,8	1,5	4,4	5,3
	TOTAL $\gg C_4$	44,2%	8,0%	51,8%	35,0%
20	Consumo neto estimado de $H_2$ , $m^3/100 kg$	6 $m^3$	3 a 4 $m^3$	7 $m^3$	6 a 7 $m^3$
	Aromaticidad de la gasolina producida	25%	75 a 80%	75%	80 a 85%
25	A - Balance potencial por ciento de la carga fresca, suponiendo craqueo por vapor de $C_2H_6$ + $C_3H_8$ y recirculación de $C_4$ + $C_5$ y de parte de la gasolina.				



409868



TABLA III (Continuación)

Ejemplo Nº	7	8	9	
5	Balance ponderal, % de carga líquida			
	Metano	10,6%	9,2%	2,5%
	Etileno	9,8"	11,1"	5,0"
	Etano	12,0"	9,2"	3,3"
	Propileno	12,9"	14,7"	5,8"
10	Propano	5,1"	4,8"	1,9"
	Total de los hidrocarburos C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub>			
		50,4%	49,0%	18,5%
15	Hidrocarburos C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub>	9,4%	13,2%	6,9%
	Gasolina C <sub>6</sub> - 200	16,2"	24,2"	15,4"
	Fracción 200º/340ºC	19,5"	11,9"	55,7"
	Residuo	5,6"	2,9"	3,5"
20	TOTAL >> C <sub>4</sub>	50,7 %	52,2%	81,5 %
	Consumo de H <sub>2</sub> , m <sup>3</sup> /100 kg	12 m <sup>3</sup>	13 m <sup>3</sup>	0,5 m <sup>3</sup>

25

27.1.73

409868



TABLA IV

Ejemplo Nº	10	11	12	
5	<u>Carga líquida</u>	Nafta ligera	Nafta pesada	
	Peso específico a 20°C	0,663	0,762	
	Intervalos de destilación:			
10	Punto inicial	37°C	145°C	
	10%	47°C	157°C	
	50%	59°C	171°C	
	90%	81°C	187°C	
	Punto final	101°C	198°C	
15	Residuo	< 1%	< 1%	
	Contenido de compuestos aromáticos	< 2%	< 5%	
	<u>Condiciones de trabajo</u>			
	Presión	21 bares	22 bares	22 bares
20	Temperatura a la entrada al reactor, $T_e$	614°C	532°C	556°C
	Temperatura a la salida del reactor, $T_s$	891°C	880°C	910°C
25	Tiempo de permanencia entre $T_e$ y $T_s$	0,090 seg.	0,078 seg.	0,077 seg.
	Gas de dilución	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
	Contenido de H <sub>2</sub> a la salida del reactor, % mol	42,8%	54,5%	52,5%

409868



TABLA IV (Continuación)

Ejemplo Nº	10	11	12	
	<u>Balance ponderal,</u>			
	<u>% de carga líquida</u>			
5	Metano	32,0%	25,0%	32,9%
	Etileno	18,8%	16,6%	19,1%
	Etano	28,7%	25,0%	28,6%
	Propileno	8,4%	9,8%	4,2%
	Propano	2,3%	2,9%	1,1%
10	Total hidrocarburos C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub>	90,2%	79,3%	85,9%
	hidrocarburos C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub>	2,1%	3,6%	1,0%
	fracción C <sub>6</sub> a 200°C	9,6	17,2	14,4
15	Pesados	1,4	3,0	3,0
	Total hidrocarburos C <sub>4</sub>	13,1%	23,8%	18,4%
	Peso específico del líquido recogido	0,903	0,880	0,905
20	Índice de bromo del líquido recogido	30	40	27
	Aromáticos de C <sub>6</sub> a C <sub>9</sub> de la fracción C <sub>6</sub> a 200°C, aproximadamente	94%	91%	96%
25	Consumo de H <sub>2</sub> , m <sup>3</sup> /100kg	37	35	49

409868



TABLA V

Ejemplo Nº	13	14
5	Gasolina de cra- queo por vapor	Nafta pesada + $C_3H_6$
	0,770	
	Intervalo de desti- lación:	
	Punto inicial	
10	36°C	
	10%	Véase (8) más abajo
	49°C	
	50%	
	65°C	
	90%	
	156°C	
	Punto final	
	194°C	
	Residuo	
15	< 1%	
	Contenido de compuestos aromáticos	
	véase (A)	
	<u>Condiciones de trabajo</u>	
	Presión	
20	21 bares	21 bares
	Temperatura a la entrada del reactor, $T_e$	
	549°C	549°C
	Temperatura a la salida del reactor, $T_s$	
	888°C	925°C
25	Tiempo de permanencia entre $T_e$ y $T_s$	
	0,083 seg.	0,066 seg.
	Gas de dilución	
	$H_2$	$H_2$
	Contenido de $H_2$ a la salida del reactor, % mol.	
	48,7%	36,5%

409868



TABLA V (Continuación)

Ejemplo N°	13	14
5		
Balance ponderal, % de carga líquida		
Metano	15,8%	26,1%
Etileno	8,0%	22,4%
Etano	10,7%	16,4%
Propileno	5,5%	17,8%
Propano	1,3%	3,9%
10		
Total hidrocarburos C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub>	41,3	86,6
Hidrocarburos C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub>	3,2	3,7
Fracción C <sub>6</sub> a 200°C	52,1	10,8
15		
Pesados	5,0	2,5
Total hidrocarburos >> C <sub>4</sub>	60,3	17,0
20		
Peso específico del lí- quido recogido	0,890	0,810
Indice de bromo del líquido recogido	20	57
25		
Comp. aromáticos de C <sub>6</sub> a C <sub>9</sub> de la fracción C <sub>6</sub> a 200°C, aprox.	97%	85%
Consumo de H <sub>2</sub> , m <sup>3</sup> /100 kg.	18	40

409868

5 FEB.



TABLA V (Continuación)

- 5 (A) Se trata de una gasolina ligera de craqueo por vapor, resultante de un craqueo moderado. Su contenido de compuestos aromáticos  $C_6$  a  $C_9$  es aproximadamente 36% y su índice de bromo es de 55.
- (B) Proporciones en peso: 70 partes de propileno por 30
- 10 partes de nafta pesada idéntica a la de los ejemplos 2 y 3.

15

20

25

27.1.73

409868



TABLA VI

Ejemplo nº	10	11	12	13	14	
5	Balance ponderal después de un craqueado por vapor de $C_2H_6$ , <u>% de carga líquida</u>					
10	Metano	34,2%	26,9%	35,0%	16,6%	27,3%
	Etileno	41,5%	36,3%	41,7%	16,5%	35,3%
	Etano	-	-	-	-	-
	Propileno	9,1%	10,4%	5,0%	5,8%	18,2%
	Propano	2,4%	3,0%	1,2%	1,3%	4,0%
15	Total hidrocarburos $C_1$ a $C_3$	87,2%	76,6%	82,9%	40,2%	84,8%
	Hidrocarburos $C_4$ y $C_5$	2,6%	4,1%	1,6%	3,4%	4,0%
20	Fracción de $C_6$ a 200°C	10,1%	17,7%	14,9%	52,3%	11,1%
	Pesados	1,7%	3,2%	3,3%	5,1%	2,7%
	Total hidrocarburos $\gg C_4$	14,4	25,0	19,8	60,8	17,8
25	Consumo neto de $H_2$ , $m^3/100$ kg	19	19	31	12	30

409868



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 21 de Diciembre de 1971, bajo el Nº 71/45824 y el 24 de Octubre de 1972, bajo el Nº 72/37583 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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

20

1ª.- Un procedimiento de craqueo térmico, en presencia de hidrógeno, de una carga de hidrocarburos de origen petrolífero u otro, para convertirla en productos de pesos moleculares más pequeños en los que los constituyentes olefínicos se encuentran en proporciones importantes, caracterizado por el hecho de efectuar la reacción con una concentración molar de hidrógeno en los efluen

25

27.1.73

409868



tes de al menos 20%, bajo una presión comprendida entre 5 y 70 bares, a una temperatura superior a 625°C, con tiempos de permanencia inferiores a 0,5 segundos, y tanto más cortos cuanto más elevada es la temperatura, de  
5 manera que se controle la hidrogenación con el fin de limitar la formación de parafinas, evitando al mismo tiempo la formación de coque y reduciendo la cantidad de calor requerida por la reacción de craqueo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la presión a la salida del reactor es mantenida entre 10 y 45 bares.  
10

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el tiempo de permanencia está comprendido entre 0,5 y 0,05 segundos, y la temperatura a la salida del reactor está comprendida entre 670 y 850°C.  
15

4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el tiempo de permanencia está comprendido entre 0,1 y 0,01 segundos y la temperatura a la salida del reactor está comprendida entre 750 y 900°C.  
20

5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el tiempo de permanencia está comprendido entre 0,2 y 0,01 segundos y la temperatura es llevada a un intervalo comprendido entre 850 y 1.000°C.  
25

409868



- 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los constituyentes de la carga contienen al menos 3 átomos de carbono y como máximo 30.
- 5 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, aplicado a cargas olefínicas tales como la fracción de  $C_3$ , la fracción de  $C_4$ , gasolina de craqueo por vapor, solas o en mezcla con otros hidrocarburos.
- 10 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidrógeno añadido a la carga de hidrocarburos tratada contiene constituyentes inertes o que no provocan reacciones indeseables, ni con los constituyentes de la carga ni
- 15 con el propio hidrógeno en las condiciones de trabajo.
- 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, además del hidrógeno, se emplea vapor de agua como diluyente.
- 20 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la recirculación de los coproductos del craqueo hidrogenante, tales como la fracción propilénica, la fracción de  $C_4$ , la gasolina craqueada y/o la fracción que destila por encima de éstas, en parte o en su totalidad.
- 25

409868



5 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, aplicado a una parte o a la totalidad de los coproductos susceptibles de sufrir craqueo hidrogenante de una primera operación de craqueo hidrogenante.

10 12ª.- Procedimiento de craqueo térmico. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 5 FEB. 1973

15

P.A. Alberto de Elzaburu  
Per. Rodry

20

25

27.1.73

- 50 -

EAS.-

409868



LEYENDAS DE LOS DIBUJOS CUYO SIGNIFICADO NO FIGURA EN EL TEXTO

A.- Carga

B.- Hidrógeno

C.- Suministro de hidrógeno.

D.- Gases.

E.- Líquidos

F.- Gases craqueados

G.- Fracciones diversas, residuo.

Y.- Hacia el separador.

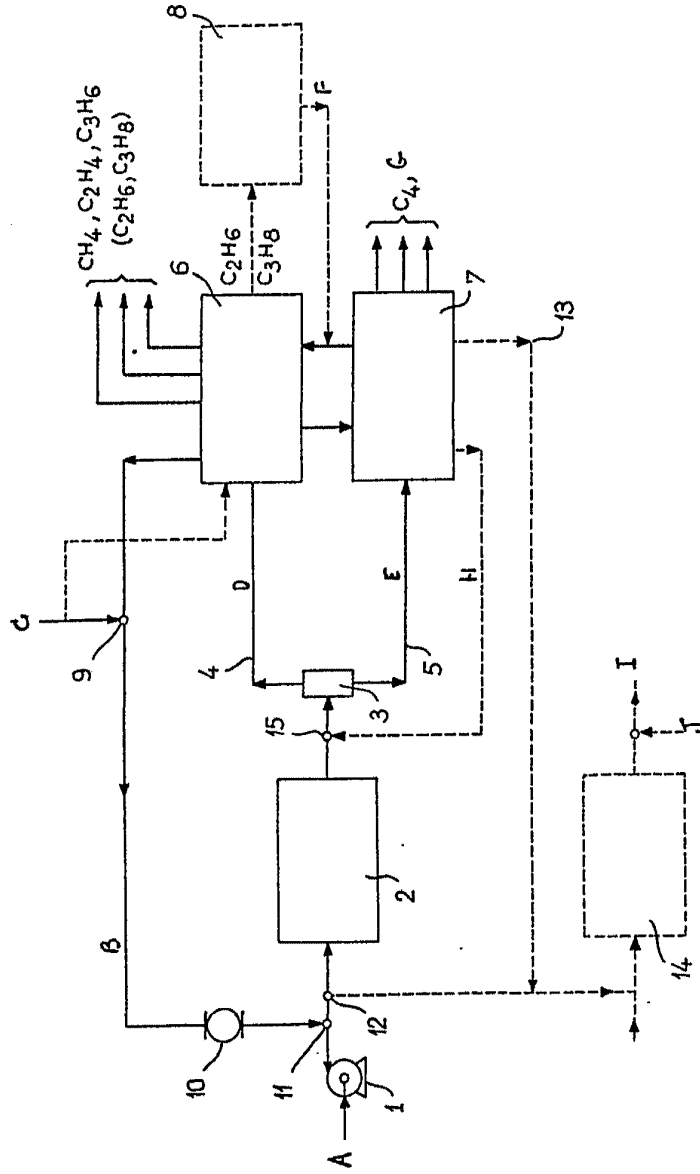
J.- "Temple".



409868

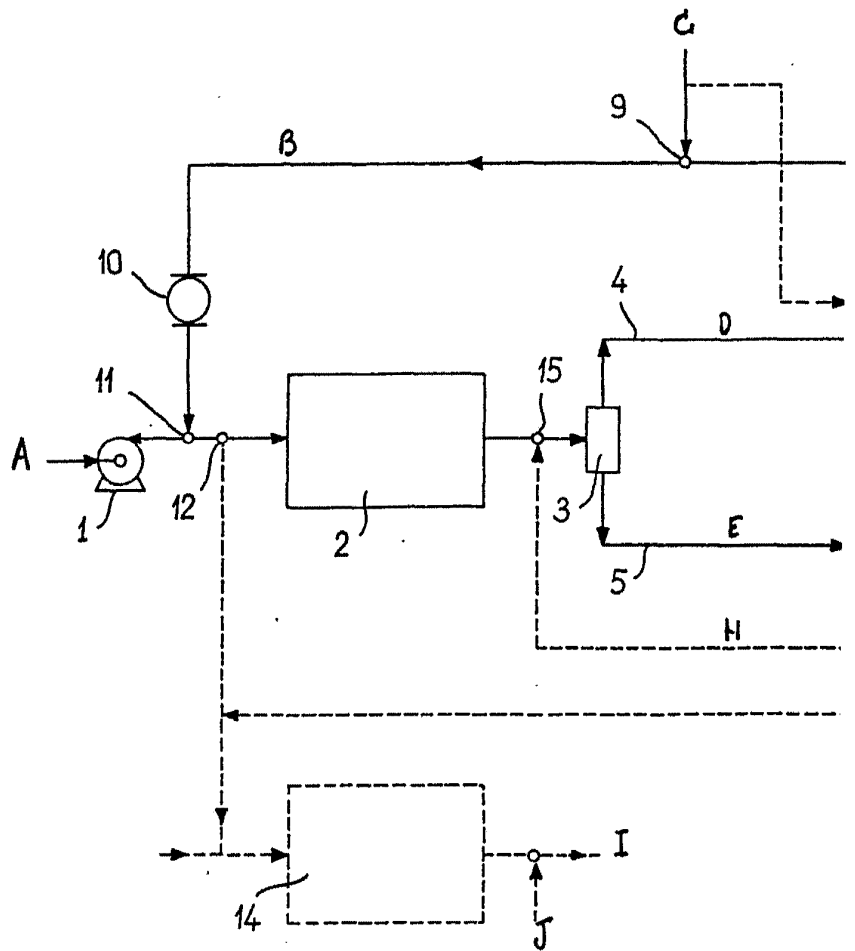
5 FEB. 1952

409868



Alberto de Eizebun  
Per Fades

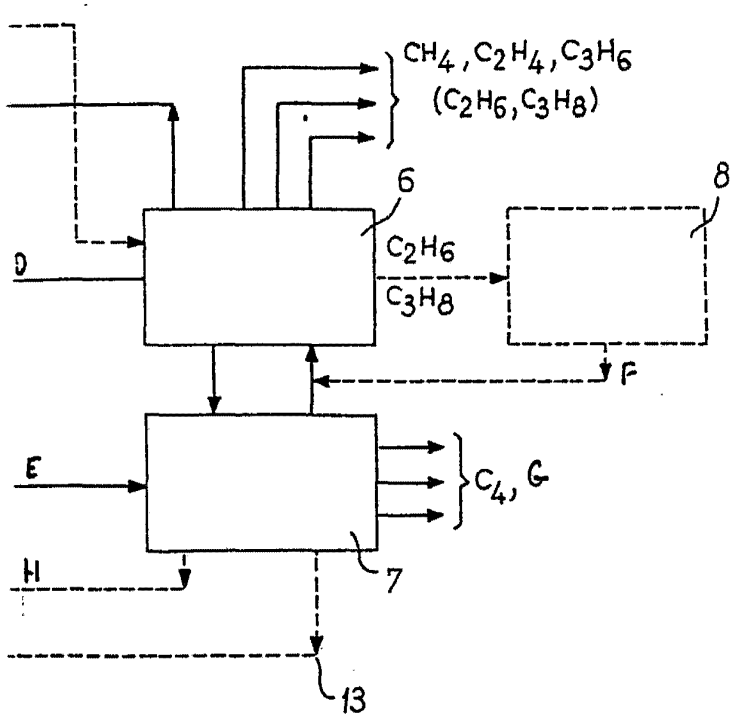
409868



5 FEB. 1972



409868



Alberto de Elizaburu  
Por Foder