

412529



412529

P.- 53.719

U.S. Patent No 3.392.107
Case BS-933

F.E. 5-4-75

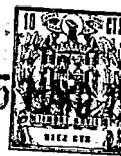
Int. Cl:	C10G
----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE de INTRODUCCION
en ESPAÑA
por DIEZ años

a nombre de ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION,
entidad norteamericana, establecida en 430 Mountain
Avenue, Murray Hill, Nueva Jersey 07974, Estados Unidos
de América, por:

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS CON UN METODO DE REFOR-
MAR HIDROCARBUROS DE PETROLEO QUE CONTIENEN NAFTENOS Y
PARAFINAS DEL MARGEN DE EBULLICION DE LA GASOLINA Y LA
NAFTA".- (Clase Internacional C10g)

412529



La presente invención está orientada a la reforma-
ción catalítica de fracciones de hidrocarburos. Más parti-
cularmente, esta invención se refiere a la reformación ca-
talítica en presencia de hidrógeno molecular de fracciones
5 hidrocarbурadas que contienen naftenos y parafinas que des-
tilan fundamentalmente en el intervalo de la gasolina o de
la nafta, en un sistema de conversión múltiple, adiabático
y de lecho catalítico fijo que emplea catalizadores del ti-
po metal del grupo del platino-alúmina para mejorar el núme-
ro de octano de la alimentación.

Teniendo en cuenta la naturaleza endotérmica de las
reacciones de la reformación catalítica, usualmente se em-
plea una serie de reactores de lecho catalítico adiabáticos.
Un método comprende precalentar la carga de nafta a la tem-
15 peratura de entrada deseada, hacerla pasar al primer reactor,
recalentar el efluente del primer reactor, y hacerlo pasar
al segundo reactor, y así sucesivamente a través de los res-
tantes recalentadores y reactores de la serie. Las tempera-
turas de entrada de cada uno de los reactores adiabáticos
20 pueden ser iguales o diferentes, y generalmente están com-
prendidas dentro del intervalo de aproximadamente 482 a
515,6°C, o más altas. La caída de temperatura exhibida en
cada uno de los lechos catalíticos de la serie decrece pro-
gresivamente. Por ejemplo, la caída de temperatura en el
25 primer reactor de una serie de tres reactores está compren

412529

-5



5 dida usualmente entre 27,8 y 83,3°C, mientras que la
caída de temperatura en el último reactor es general-
mente de 13,9°C como máximo y a menudo es exotérmico,
especialmente en las operaciones de alto número de octa-
no y alta presión, p.ej. a 22,8 kg/cm² manom. o más.
Así, la temperatura media de los lechos individuales va-
ría, correspondiendo la temperatura media máxima de los
lechos al reactor último o terminal. Como el lecho cata-
lítico terminal tiene la temperatura media máxima de en-
10 tre todos los lechos, el catalizador metálico de plati-
no en el reactor terminal es el que se desactiva prime-
ro, y ordinariamente es el factor limitante en el ciclo
de tratamiento, ya que la velocidad de envejecimiento de
los catalizadores metálicos de platino aumenta exponencial-
15 mente con la temperatura. Una duración mayor del ciclo
de tratamiento es sumamente deseable en el sentido de
que puede evitar la necesidad de regeneración, p.ej.,
cuando se llega a un período de operación punta.

20 Aunque la desactivación más rápida del cata-
lizador ocurre en el reactor terminal, en el que la des-
hidrociclisación de parafinas es una reacción principal,
se produce también una deposición considerable de coque
sobre el catalizador en el primer reactor, en el que, a
las temperaturas normales empleadas, tienen lugar hidro-
25 craqueo y deshidrociclisación junto con la deshidroge-

412529

-5



nación de naftenos a aromáticos, que es la reacción predominante en el primer reactor. Cuando la deposición de coque sobre el catalizador del reactor terminal se ha acumulado hasta un nivel que, o bien da lugar a una pérdida de selectividad del catalizador con la consiguiente pérdida de rendimiento, o afecta seriamente a la eficiencia de regeneración del catalizador y tiene que ser regenerado el catalizador, usualmente se regenera también el catalizador de los primeros reactores. El resultado, por tanto, es una pérdida importante en el tiempo de tratamiento potencial del catalizador del primer reactor o de los primeros reactores.

Además, se produce una distribución no uniforme del coque sobre el catalizador en el primer reactor como consecuencia de la caída relativamente grande de temperatura experimentada en este reactor, de tal modo que el coque depositado sobre el catalizador en la parte superior del lecho es considerablemente más abundante que en la parte inferior del lecho. Aun cuando en muchos casos se considera que el primer reactor no precisa ser regenerado cuando ello es necesario en el reactor terminal, la porción superior del catalizador en el primer reactor necesita realmente regeneración debido al alto nivel de coque sobre el catalizador de esta porción del lecho y a la pérdida de selectividad

412529



debida al importante craqueo de los naftenos que se produce en esta sección, en particular cuando se elevan las temperaturas. Por razones de conveniencia, sin embargo, comúnmente se regenera todo el lecho de catalizador del primer reactor cuando se regenera el catalizador del reactor terminal, y en consecuencia se produce frecuentemente una aplicación prematura innecesaria de altas temperaturas regenerativas a una gran porción de catalizador en el primer reactor que no necesita todavía regeneración. El resultado puede ser el envejecimiento de grandes porciones del catalizador sensible a la temperatura en el primer reactor antes que el mismo haya tenido oportunidad de producir su máxima utilidad.

La tendencia actual en el funcionamiento de las unidades de reformación catalítica consiste en aumentar la severidad de las operaciones para la producción de reformados que tengan números de octano claros de al menos aproximadamente 90 N.O.R., preferiblemente de al menos aproximadamente 95 N.O.R. Estas operaciones que implican una temperatura de reformación más alta se conocen corrientemente en la técnica como reformación "de alta severidad", y se caracterizan por ciclos de tratamiento relativamente cortos y rendimientos reducidos de líquido incluso a presiones reducidas. Hasta ahora, los procedimientos de

412529

-5



El procedimiento de la presente invención emplea un sistema de reformación que utiliza un catalizador constituido por un metal del grupo del platino soportado, hidrógeno molecular y una pluralidad de zonas de reacción catalítica de lecho fijo y adiabáticas dispuestas en serie. Cada una de dicha pluralidad de zonas de reacción tiene al menos una zona de reacción catalítica de lecho fijo y adiabática precedida por al menos un calentador para calentar el hidrocarburo y el gas de recirculación que se tratan. Una porción inicial de la pluralidad de zonas de reacción define al menos una zona de deshidrogenación de naftenos mantenida en ciertas condiciones, y una porción subsiguiente de dicha pluralidad de zonas de reacción define al menos una zona de deshidrociclisación de parafinas mantenida también en ciertas condiciones. Ventajosamente, las zonas de deshidrogenación de naftenos y las zonas de deshidrociclisación de parafinas incluyen todas las zonas de reacción. De ordinario, las alimentaciones con alto contenido de naftenos se tratan en zonas de deshidrogenación de naftenos que comprenden en serie más de un reactor, y las alimentaciones con alto contenido de parafinas se tratan en zonas de deshidrociclisación de parafinas que comprenden en serie más de un reactor. Según las necesidades, se proveen calentado-

412529



res que preceden a los reactores, con la capacidad suficiente para alcanzar la temperatura de entrada deseada para cada reactor.

5 Para esclarecer más la naturaleza de las zonas de deshidrogenación de naftenos y de las zonas de deshidrociclisación de parafinas que se consideran en la presente invención, se proporciona la Fig. 1 adjunta. Esta consiste en un sistema esquemático del procedimiento de un reformador, con omisión del compresor de gas, de los intercambiadores de calor y del refrigerante, que muestra una disposición de reformación particular con dos zonas de deshidrogenación de naftenos (Zonas A y B) y una zona de deshidrociclisación de parafinas (Zona C). Se distribuye un total de seis reactores R con dos en serie en cada zona, siendo cada reactor un lecho de catalizador separado que puede estar situado, o no, en un recipiente a presión separado. El gas de recirculación pasa, de acuerdo con la invención, en parte a las zonas de deshidrogenación de naftenos y en parte a la zona de deshidrociclisación de parafinas. Como se muestra en la figura, se proveen calentadores H delante de todos los reactores excepto el segundo reactor de la zona de deshidrociclisación de parafinas. La alimentación pasa, junto con el recirculado, en primer lugar a las zonas de deshidrogenación de naftenos y

10

15

20

25



luego a la zona de deshidrociclación de parafinas y al
separador de producto y recirculado. Con dos zonas se-
paradas de deshidrogenación de naftenos en el sistema de
reactores, si se desea se pueden someter separadamente
5 al tratamiento inicial dos alimentaciones distintas,
Alimentación 1 y Alimentación 2, tal como se muestra en
la Figura 1, en condiciones optimizadas diferentes. Al-
ternativamente, se puede tratar una alimentación única
o bien se pueden mezclar dos alimentaciones con el re-
10 circulado para ser tratadas en las mismas condiciones en
las Zonas A y B.

El hidrocarburo que se trata pertenece
al intervalo de destilación de la gasolina o la nafta,
y el efluente de cada una de la pluralidad de las zonas
15 de reacción se calienta antes de ser introducido en la
zona inmediatamente siguiente. Gases que contienen hidró-
geno y usualmente cierta cantidad de hidrocarburos se se-
paran del efluente del último reactor y constituyen un
gas que se recircula de un modo particular. Las condi-
20 ciones de reformación endotérmica son aquéllas que pro-
porcionan un producto que tiene un número de octano
Research claro de al menos 90, preferiblemente de al
menos 95, y con frecuencia incluyen presiones de apro-
ximadamente 7,0 a 35,2 kg/cm² manom. Los catalizadores
25 empleados son los catalizadores de reformación de meta-

412529

-5 MAY 1973

les del grupo del platino soportados. Más corrientemen-
te, éstos comprenden aproximadamente 0,1 a 2. por ciento
en peso de un componente metálico del grupo del platino
sobre una base de alúmina activada. Pueden utilizarse
5 otros soportes; por ejemplo, dichos soportes pueden es-
tar constituidos parcial o completamente por un aluminosili-
licato cristalino u otro material adecuado. Tales catali-
zadores pueden incluir también promotores. El metal del
grupo del platino del catalizador es un componente esen-
10 cial, y estos metales incluyen, por ejemplo, platino, ro-
dio, paladio e iridio.

De acuerdo con la mejora de la presente
invención, un hidrocarburo del petróleo del intervalo de
destilación de la gasolina o de la nafta que contiene
15 naftenos y parafinas, se introduce junto con gas de re-
circulación en el primero de uno o más reactores de cada
zona de deshidrogenación de naftenos en el sistema de
reformación, y el producto parcialmente reformado de la
reacción producido en tales primeros reactores se hace
20 pasar en serie a los restantes posibles reactores de las
respectivas zonas de deshidrogenación de naftenos. De-
lante de cada reactor de tales zonas se provee capacidad
de calentamiento, a medida que las necesidades, para man-
tener las temperaturas de entrada de tales reactores
25 entre aproximadamente 438° y 493°C, preferiblemente en-

412529

-5

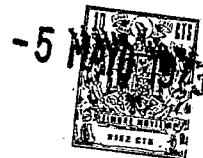


5 tre 449º y 477ºC, durante al menos aproximadamente un
80% del tiempo total del procedimiento de reformación
mientras que se hace pasar un gas de recirculación que
contiene hidrógeno a las zonas de deshidrogenación de
naftenos a una velocidad de aproximadamente 0,5 a 8 mo-
les, preferiblemente de 1 a 6 moles, de gas de recircu-
lación por mol de hidrocarburo introducido en las zonas
de deshidrogenación de naftenos. Preferiblemente, las
10 temperaturas de entrada se controlan para evitar un cam-
bio en la caída total de temperatura en las zonas de
deshidrogenación de naftenos mayor de aproximadamente
16,7º C, durante al menos aproximadamente el 80% del tiem-
po total del procedimiento de reformación basado en una
alimentación dada. El tiempo de reacción en las zonas de
15 deshidrogenación de naftenos es suficiente para propor-
cionar una conversión de naftenos en aromáticos de apro-
ximadamente 75 a 95% y un efluente hidrocarburado proce-
dente de los últimos reactores de tales zonas de deshi-
drogenación de naftenos con menos de aproximadamente 10%
20 de naftenos. Asimismo de acuerdo con la mejora de la in-
vención, el efluente hidrocarburado y el gas de recircula-
ción se hacen pasar a cada una de una o más zonas de des-
hidrociclisación de parafinas subsiguientes a las zonas
de deshidrogenación de naftenos en el sistema de refor-
25 mación a una temperatura de entrada de aproximadamente

25.4.73

- 11 -

412529



482 a 538°C, mientras que se hace pasar una porción del gas de recirculación que contiene hidrógeno directamente, es decir, sin pasar por un reactor previo, a las zonas de deshidrociclisación de parafinas a una velocidad tal que aproximadamente 7 a aproximadamente 30 moles, preferiblemente de aproximadamente 10 a 20 moles, de gas de recirculación total por cada mol de hidrocarburo pasen a las zonas, y se controla la temperatura de entrada para proporcionar un producto reformado normalmente líquido que tiene un número de octano Research de al menos 90. En general, al menos aproximadamente 3 moles de gas de recirculación, preferiblemente al menos 5 moles, por mol de hidrocarburo que pasa a las zonas de deshidrociclisación de parafinas, se añaden directamente a las zonas de deshidrociclisación de parafinas. El gas de recirculación que contiene hidrógeno pasado directamente a las zonas de deshidrociclisación de parafinas es con frecuencia al menos un tercio, preferiblemente al menos dos tercios, del gas total que contiene hidrógeno recirculado a las zonas de deshidrogenación de naftenos y de deshidrociclisación de parafinas. Este recirculado directo a las zonas de deshidrociclisación de parafinas representa preferiblemente las cuatro quintas partes del recirculado total cuando la gasolina o nafta que se reforma tiene al menos aproximadamente 60% en volumen de parafinas.



Preferiblemente, la temperatura de entrada de los primeros reactores de las zonas de deshidrocilización de parafinas se mantiene por debajo de la temperatura de entrada de cualquier reactor subsiguiente respectivo de tales zonas en no más de aproximadamente 27,8°C durante al menos aproximadamente el 80% del tiempo total del procedimiento de reformatión. El volumen de catalizador en las zonas de deshidrogenación de naftenos comparado con el de las zonas de deshidrociclisación de parafinas es aproximadamente de 1:20 a 3:1; preferiblemente, esta proporción es al menos de 1:2 cuando el contenido de naftenos en la alimentación de gasolina o nafta es no menor de aproximadamente 30% en volumen, y esta proporción es menor de 1:2 y al menos aproximadamente de 1:10 cuando el contenido de parafinas en la alimentación de gasolina o nafta es al menos aproximadamente de 60% en volumen.

En las condiciones de reacción y bajo el control empleados en las zonas de deshidrogenación de naftenos, la selectividad a la producción de hidrocarburos aromáticos se ve notablemente aumentada y la reacción de transformación de naftenos en aromáticos transcurre con rapidez, al mismo tiempo que el hidrocrqueo que se produce en estas zonas de reacción en las condiciones convencionales de temperatura más alta se ve sustancialmente reducido. En virtud de las condiciones selecciona-

412529



das, en las zonas de deshidrogenación de naftenos de la invención se produce o se pierde una pequeña proporción de parafinas. Así, no sólo se ven aumentados los rendimientos en aromáticos producidos en las zonas de deshidrogenación de naftenos, sino que se reduce al mismo tiempo la desactivación del catalizador. Asimismo, se reduce el envejecimiento del catalizador y se consigue una aproximación a la utilidad máxima total del catalizador mediante una disminución en el grado de coquización no uniforme producido normalmente en el reactor inicial de la serie de reactores utilizados en la reformación convencional.

Por otra parte, se ha encontrado que las condiciones seleccionadas y la manera de operar en las zonas de deshidrociclicación de parafinas de los catalizadores de reformación constituidos por un metal del grupo del platino sobre alúmina. Además, se ha reducido el craqueo que normalmente ocurre en las operaciones de reformación convencionales en las que la temperatura de entrada de los reactores iniciales es suficientemente alta para causar un craqueo importante de las parafinas, en especial cuando se incrementan las temperaturas de entrada al reactor para mantener el nivel de octanos del producto deseado. La disminución del craqueo por lo que concierne a las zonas de deshidrogenación de naftenos,

412529



es debida a la baja temperatura de operación, y por lo que respecta a las zonas de deshidrociclisación de parafinas se debe a la eliminación previa de los naftenos, con lo que se evita el craqueo de los naftenos, y a las

5 proporciones elevadas de gas de recirculación, que favorecen la deshidrociclisación sobre el craqueo. El menor grado de craqueo, además, hace que disminuya la exotermicidad. Así pues, de acuerdo con esta invención, los catalizadores tanto de las zonas de deshidrogenación de naftenos como de las zonas de deshidrociclisación de parafinas, se hacen funcionar en condiciones globales endotérmicas para cada una de dichas zonas. Preferiblemente, cada uno de los reactores de las zonas de deshidrogenación de naftenos y los reactores de las zonas de deshidrociclisación de parafinas se hace funcionar en si mismo en condiciones endotérmicas. Así, el envejecimiento del catalizador en las zonas de deshidrociclisación de parafinas resulta mejorado, y se establece un sistema global de reformación que proporciona mayores rendimientos en una operación de un nivel de octano dado que los que son posibles por una operación convencional a las mismas temperatura y presión.

10

15

20

Las zonas de deshidrogenación de naftenos y de deshidrociclisación de parafinas, y su funcionamiento, se expondrán a continuación con mayor detalle

25

412529 -5



bajo encabezamientos separados:

ZONAS DE DESHIDROGENACION DE NAFTENOS

Las zonas de deshidrogenación de naftenos de la invención incluyen aquellas zonas de reacción que funcionan en las condiciones y bajo los controles arriba especificados, y en ellas se efectúa como reacción predominante la deshidrogenación de los naftenos. Existe al menos un reactor en la zona de deshidrogenación de los naftenos y pueden existir dos, tres o más de tales reactores en serie en una zona de deshidrogenación de naftenos. Especialmente, es deseable más de un reactor en una zona de deshidrogenación de naftenos para alimentaciones con contenidos elevados de naftenos.

Como se ha mencionado con anterioridad, las temperaturas de entrada de la alimentación hidrocarburada y de los gases de recirculación a las zonas de deshidrogenación de naftenos son aproximadamente de 438° a 493,3° C y durante al menos aproximadamente el 80% del tiempo total del procedimiento de reformación no se permite que excedan de 493,3° C. Cuando hay al menos dos reactores en una zona de reacción de deshidrogenación de naftenos, se prefiere que la temperatura de entrada al primero de tales reactores se mantenga en 483,2° C como máximo, y que las temperaturas de entrada al segundo de tales reactores se mantengan en 487,8° C como máximo durante al menos el 80%

412529



aproximadamente del tiempo total del procedimiento de
reformación. Además, contrariamente a los sistemas de
reformación convencionales, no es necesario aumentar la
temperatura de entrada a los reactores de las zonas de
5 deshidrogenación de naftenos sobre la base de la pérdida
de número de octano en el producto deseado, sino que ello
puede hacerse en su lugar sobre la base del cambio en la
caída de temperatura que se produce en las zonas de deshi-
drogenación de los naftenos. La caída de temperatura en el
10 reactor inicial de una serie convencional depende de la
operación de reformación establecida, pero ordinariamente
está comprendida dentro del intervalo de aproximadamente
28 a 83,3°C. De acuerdo con la presente invención, las
temperaturas de entrada a los reactores de una zona parti-
15 cular de deshidrogenación de naftenos se controlan prefe-
riblemente de tal manera que se impida que la caída total
de temperatura de dicha zona de deshidrogenación de nafte-
nos durante la operación establecida varíe más de aproxi-
madamente 16,7°C durante al menos aproximadamente el 80%
20 del ciclo total de tratamiento, preferiblemente durante
esencialmente la totalidad del ciclo de tratamiento. En
caso de que, por cualquier razón, se produzca un cambio
que altere el ciclo de tratamiento a otro conjunto de con-
diciones de reformación, esto es, a una nueva operación es-
25 tablecida, p.ej., un cambio en la composición de la ali-

412529



mentación o en el caudal de alimentación, en la presión de operación, o en la proporción de gas de recirculación, se puede controlar la temperatura de entrada de acuerdo con ello sobre la base de la caída de temperatura exhibida por la nueva operación establecida. Sin embargo, las

5 condiciones de las zonas de deshidrogenación de los naftenos, cualquiera que sea la operación establecida del ciclo de reformación, estarán conformes con las definidas por la presente invención. Las presiones y la velocidad

10 espacial horaria del líquido empleadas en las zonas de deshidrogenación de los naftenos pueden variar dependiendo de la temperatura de entrada, de la cantidad de gas de recirculación que contiene hidrógeno presente, y del contenido de naftenos en la alimentación hidrocarburada,

15 pero en cualquier caso se seleccionan de tal manera que se consiga el porcentaje antes mencionado de 75 a 95% de conversión de los naftenos en aromáticos, y que se proporcione un efluente del último reactor de cada zona de deshidrogenación de naftenos que contengan menos de apro-

20 ximadamente 10% de naftenos. Así, en los casos en que exista más de un reactor en una zona de deshidrogenación de naftenos, la conversión del 75 al 95% de los naftenos en aromáticos es la conseguida por el número total de tales reactores, y el efluente con menos de 10% de naftenos

25 es el que sale del último reactor de la zona de deshidro-

412529



5 genación de los naftenos. Con frecuencia, las condiciones en las zonas de deshidrogenación de naftenos caen dentro del intervalo de aproximadamente 7 a 35,2 kg/cm² manom., preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 14,1 a 28,1 kg/cm² manom., y de aproximadamente 0,5 a 4 como velocidad espacial horaria global en peso del líquido.

ZONAS DE DESHIDROCICLISACION DE PARAFINAS

10 Las zonas de deshidrociclización de parafinas de la presente invención incluyen aquellas zonas de reacción que funcionan en las condiciones arriba especificadas y que efectúan como reacción principal la deshidrociclización de parafinas a aromáticos. La zona global de deshidrociclización de parafinas comprende al menos un reactor
15 subsiguiente a las zonas de deshidrogenación de naftenos, y preferiblemente no existe reactor alguno después de la zona de deshidrociclización de las parafinas.

20 El efluente hidrocarburado y el gas de recirculación introducidos en cada reactor de las zonas de deshidrociclización de parafinas de la invención se encuentran a temperaturas de aproximadamente 482 a 537,8°C, y las temperaturas de tales reactores se controlan de tal manera que se proporcione un producto final que tenga como
25 mínimo un Número de Octano Research de 90. Preferiblemente, las temperaturas de entrada son inicialmente de apro-

412529

-5



ximadamente 482 a 515,6°C, y al menos 11,1°C más altas que las temperaturas de entrada a los reactores de las zonas de deshidrogenación de los naftenos durante al menos aproximadamente el 50% del tiempo total del procedimiento de reformación. Las temperaturas de entrada a los reactores de las zonas de deshidrociclicación de las parafinas se elevan usualmente durante el ciclo de tratamiento hasta ser tan altas como aproximadamente 538°C, con objeto de mantener el número de octano buscado como objetivo. De ordinario, la temperatura de entrada a los últimos reactores de las zonas de deshidrociclicación excede aproximadamente de 499°C durante al menos aproximadamente el 25% del tiempo total del procedimiento de reformación.

Debido a un envejecimiento más uniforme de los lechos catalíticos de acuerdo con esta invención que en la reformación convencional, es por regla general innecesario el funcionamiento oscilante de los últimos reactores, es decir, de los reactores de las zonas de deshidrociclicación de las parafinas. El sistema de reformación de la presente invención puede estar constituido exclusivamente por zonas de reacción de deshidrogenación de naftenos y zonas de reacción de deshidrociclicación de parafinas, o bien dicho sistema de reformación puede contener además otras zonas de reacción que no son ni zo-

412529

-5



nas de deshidrogenación de naftenos ni zonas de deshidrociclisación de parafinas, como se caracterizan en esta memoria durante la totalidad o una parte del ciclo de tratamiento.

5 Las alimentaciones empleadas en el procedimiento de la invención son materias primas para reformación de petróleo que destilan en el intervalo de ebullición de la gasolina o de la nafta, y que se componen de al menos aproximadamente 15% hasta aproximadamente 70% de
10 naftenos y al menos aproximadamente 25% de parafinas. De ordinario, las alimentaciones contienen también hidrocarburos aromáticos, y preferiblemente estarán exentas de olefinas. Ventajosamente, las alimentaciones de la invención contienen menos de aproximadamente 10 partes por millón de azufre, menos de aproximadamente 5 partes por millón de nitrógeno y menos de aproximadamente 30 partes por
15 millón de agua. Se consigue una operación excelente cuando las alimentaciones y la corriente de gas de recirculación se purifican, por ejemplo por paso a través de tamices moleculares, hasta menos de aproximadamente 5 partes por millón de agua, menos de aproximadamente 4 partes por millón de azufre y menos de aproximadamente 2 partes por millón de nitrógeno.

20 Por "tiempo total del procedimiento de reformación", tal como se utiliza en esta memoria, se en-

412529



tiende el tiempo total de reformación de hidrocarburos
entre regeneraciones del catalizador, esto es, entre eli-
minaciones sucesivas del carbono por combustión, o entre
la sustitución del catalizador si se hace ésto en lugar
5 de la regeneración del catalizador.

El calor suministrado a la alimentación
hidrocarburada y a los gases que contienen hidrógeno, al
que se hace referencia a veces como exigencias de calef-
tador cuando se emplea un horno, que pasan a las entra-
10 das de todos los reactores de las zonas de deshidrogena-
ción de los naftenos, con frecuencia no es mayor de apro-
ximadamente el 150% del calor suministrado a la alimenta-
ción hidrocarburada y al gas que contiene hidrógeno que
pasan a las entradas de todos los reactores de las zonas
15 de deshidrociclisación de las parafinas. Preferiblemente,
la exigencia de calentador para las zonas de deshidrogena-
ción de los naftenos no es mayor de aproximadamente el 80%
del que corresponde a las zonas de deshidrociclisación
de las parafinas, en especial cuando la gasolina o nafta
20 que se reforma contiene al menos aproximadamente 60% en
volumen de parafinas. El calor suministrado a los reac-
tores iniciales de las zonas de deshidrogenación de los
naftenos es la cantidad de calor que tiene que añadirse
a la alimentación hidrocarburada y al gas de recircula-
25 ción de hidrógeno calculada o basada sobre la temperatu-



ra inicial de la alimentación hidrocarburada y de la re-
circulación de gas antes de dicho suministro de calor,
que es aproximadamente de 371 a 454,4°C, preferiblemente
de aproximadamente 399 a 440,6°C, como se obtiene con
5 frecuencia por intercambio de calor de la alimentación
hidrocarburada y de la recirculación de gas con el efluen-
te caliente procedente del último reactor de la serie.
Se verá que las relaciones de acuerdo con esta invención
de las proporciones de lecho de catalizador y las propor-
10 ciones de calor suministrado son propiedades intrínsecas
del sistema de reformación y se distribuyen entre todas
las zonas de deshidrogenación de los naftenos y todas las
zonas de deshidrociclisación de las parafinas. La limi-
tación de la variación de la caída de temperatura total
15 a preferiblemente no más de 16,7°C, por el contrario, es
una propiedad aplicable a una sola zona de deshidrogena-
ción de naftenos.

Los ejemplos que siguen se incluyen para
ilustrar adicionalmente la presente invención y se descri-
20 birán con referencia al dibujo de la Fig. 2 que ilustra
diagramáticamente el sistema de reformación de la inven-
ción. El dibujo y los ejemplos que siguen, sin embargo,
se presentan con fines ilustrativos y no deben ser consi-
derados como limitantes de la invención.

25

412529



Ejemplo I

Se lleva a cabo una operación de reformación de nafta de 3.180 m³/día de operación como sigue, empleando una alimentación de nafta de destilación directa que contiene aproximadamente 45% de naftenos, aproximadamente 40% de parafinas y aproximadamente 15% de aromáticos. La alimentación de nafta tiene un punto de ebullición inicial de aproximadamente 66°C, un punto de ebullición del 50% de aproximadamente 121°C, y un punto de ebullición final de aproximadamente 193°C. Los niveles de impurezas de la alimentación de nafta son aproximadamente 30 partes por millón de H₂O, aproximadamente 8 partes por millón de S, y aproximadamente 4 partes por millón de N.

De acuerdo con la Fig. 2 adjunta, la alimentación de nafta de N.O.R. 40 entra por la tubería 10 y pasa al intercambiador de calor 12 en mezcla con 3 moles de gas de recirculación que contiene hidrógeno, procedente de la tubería 51, por mol de nafta. En el intercambiador de calor 12, la mezcla se calienta a temperaturas de aproximadamente 441°C por intercambio de calor indirecto con parte del efluente del reactor de reformación final. La mezcla así calentada se hace pasar después por la tubería 14 al precalentador 16 del primer reactor. El efluente del precalentador del primer reactor pasa por la tubería 18 al Reactor Núm. 1, a una temperatura de entrada de

412529



476,7°C, al comienzo del ciclo de tratamiento. La exigencia nominal de calentador para el aceite a la entrada del Reactor Núm. 1 es de $3,78 \times 10^6$ Kcal/h. El sistema del reactor se encuentra a una presión de aproximadamente $24,6 \text{ kg/cm}^2$ manom. El primer reactor, al igual que los tres reactores subsiguientes, contiene un lecho fijo de catalizador de platino sobre alúmina (aproximadamente 0,6% de Pt). La distribución del catalizador en los reactores es 1:1:1:3, y la velocidad espacial horaria global en peso es 2,0. El efluente del Reactor Núm. 1, que se encuentra a una temperatura aproximadamente 66,7°C más baja que la temperatura de entrada, es transportado por la tubería 20 al calentador intermedio 24, en el que se lleva a una temperatura de entrada de 482,2°C, para el Reactor Núm. 2.

El efluente del calentador intermedio 24 es transportado al Reactor Núm. 2 por la tubería 26. La temperatura del efluente del Reactor Núm. 2 es aproximadamente 52,8°C más baja que la temperatura de entrada. Las exigencias nominales de calentador para el aceite a la entrada del Reactor Núm. 2 son $8,82 \times 10^6$ Kcal/h. El efluente del Reactor Núm. 2 se hace pasar por la tubería 28 al calentador intermedio 32, en el cual se calienta de nuevo a 490,6°C, antes de ser introducido por la tubería 34 en el Reactor Núm. 3. Las exigencias nomina-

412529



les de calentador para el aceite a la entrada del Reac-
tor Núm. 3 son $6,3 \times 10^6$ Kcal/h. El efluente que sale del
Reactor Núm. 3 se encuentra a una temperatura aproximada-
mente 28°C más baja que la temperatura de entrada al
5 reactor. El efluente del Reactor Núm. 3, que contiene
aproximadamente 5% en peso de naftenos, se envía por la
tubería 30 a un punto en el que se une con el resto del
gas que contiene hidrógeno. La mezcla reunida de alimen-
tación y gas de recirculación se envía luego por la tube-
10 ría 36 al calentador intermedio 37, en el que se calien-
ta aquélla a una temperatura de $518,3^\circ\text{C}$, antes de su in-
troducción por la tubería 38 en el Reactor Núm. 4, donde
se completa la reformación. El contenido en naftenos del
efluente del Reactor Núm. 3, de aproximadamente 5%, re-
15 presenta una conversión de naftenos en aromáticos en los
Reactores Núms. 1, 2 y 3 de aproximadamente 80%. Las exi-
gencias nominales de calentador para el aceite a la en-
trada del Reactor Núm. 4 son de $13,86 \times 10^6$ Kcal/h.

El producto que sale del Reactor Núm. 4
20 está a una temperatura aproximadamente $8,3^\circ\text{C}$ más baja
que la temperatura de entrada de $518,3^\circ\text{C}$. El producto sa-
le por la tubería 39, se divide en dos corrientes, y las
corrientes se envían a través de los intercambiadores de
calor 12 y 13 respectivamente, y luego por la tubería
25 40 al refrigerante 43, y a continuación por la tubería 45



al separador 41. Desde el separador 41 se descargan por la tubería 42 hidrógeno y gases ligeros, con inclusión de hidrocarburos gaseosos tales como metano, etano, propano y posiblemente sulfuro de hidrógeno. Por la tubería 44 se retira un producto reformado líquido C_5+ de Número de Octano Research 98 (claro). Una parte del hidrógeno y de los hidrocarburos gaseosos ligeros se retira por la tubería 46 para ser recirculada a una presión aproximada de $21,1 \text{ kg/cm}^2$ manom. y puede tratarse (lo cual no se representa) para la eliminación de azufre, nitrógeno y agua. Dicha corriente se recomprime luego en compresores 48 a aproximadamente $28,1 \text{ kg/cm}^2$ manom. El gas de recirculación procedente de los compresores 48 se divide primero en dos corrientes. La corriente de gas de recirculación de la tubería 51, equivalente a aproximadamente 3 moles de gas por mol de nafta de nueva aportación se mezcla con la nafta de nueva aportación de entrada, se hace pasar por la tubería 10 al intercambiador de calor 12 en el que absorbe calor del producto mediante contacto indirecto, y se envía después por la tubería 14 al precalentador 16 del primer reactor y luego al Reactor Núm. 1. La segunda corriente de gas de recirculación se envía por medio de las tuberías 50 y 52 al intercambiador de calor 13. A su salida del intercambiador de calor 13, esta corriente de gas de recirculación calentada se envía por las tuberías 22 y 36 al calentador in-

412529



5 termedio 37 y luego al Reactor Núm. 4 por medio de la tubería 38, con una velocidad de recirculación de aproximadamente 9 moles de gas por mol de alimentación de nafta (recirculación total: 12 moles de gas por mol de nafta).
Si se desea, podrían proporcionarse corrientes de recirculación adicionales.

10 Durante el ciclo de tratamiento, la temperatura de entrada del último reactor se eleva periódicamente a fin de mantener un rendimiento de producto reformado de N.O.R. 98. Las temperaturas de los Reactores Núms. 1, 2 y 3 se elevan 5,6°C, 5,6°C y 2,8°C, respectivamente, a fin de impedir que el cambio en la caída de temperatura en cada uno de los Reactores Núms. 1, 2 y 3 varíe más de aproximadamente 3,9°C en cada reactor. Así, las temperaturas de entrada a los respectivos reactores al final del ciclo de tratamiento de los reactores respectivos son como sigue:

	<u>°C</u>
15 Reactor Núm. 1	482,2
20 Reactor Núm. 2	487,8
Reactor Núm. 3	493,3
Reactor Núm. 4	537,8

25 Se consiguió un aumento de rendimiento en producto comprendido entre C₅ y el punto final mayor de 63,6 m³/día de funcionamiento comparado con el rendimiento



to obtenido por una operación convencional en condiciones que dan producto de N.O.R. 98, por ejemplo, WHSV (velocidad espacial horaria en peso) de 2, una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburos en el gas de recirculación de 7:1, y temperaturas de reacción de 482,2 a 515,6°C. Asimismo, la producción de hidrógeno es aproximadamente 0,3% mayor por el método de este ejemplo que por la operación convencional.

Ejemplo II

Se lleva a cabo una operación de reformación de nafta de 3.180 m³/día de funcionamiento con una alimentación de nafta distinta y con los mismos aparatos, catalizador y procedimiento general utilizados en el Ejemplo I. Como en el Ejemplo I, se obtiene un producto reformado de N.O.R. claro 98. La alimentación de nafta para este ejemplo contiene aproximadamente 30% de naftenos, 55% de parafinas y 15% de aromáticos. La alimentación tiene un punto final de 198,9°C y niveles de impurezas de 4 partes por millón de H₂O, 4 partes por millón de S, y 2 partes por millón de N.

Las condiciones de funcionamiento incluyen una presión de 24,6 kg/cm² manom., una WHSV global de 2,0 y una proporción molar de gas de recirculación bifurcado a hidrocarburo de 3/1 a la entrada del Reactor 1 y una proporción molar total de 12/1 a la entrada del Reactor 3.

412529



En el cuadro siguiente se da información acerca del reactor y del calentador.

Reactor Núm.	1	2	3	4
5 Temperatura de Entrada, °C, Comienzo	476,7	487,8	510,0	510,0
Temperatura de Entrada, °C, Fin de Ciclo	476,7	487,8	526,7	529,4
10 Caídas de Temperatura en los Reactores, °C	55,6	44,5	16,7	5,6
Exigencias Nominales de Hor- no a la Entrada del Reactor, millones de Kcal/h	3,78	8,82	15,12	3,78

15
1 Es la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de la alimentación al valor deseado después que dicha alimentación ha intercambiado calor con el efluente del último reactor.

20
El contenido en naftenos del efluente del Reactor Núm. 2 es aproximadamente 5% en peso. Los rendimientos son aproximadamente 63,6 m³/día de operación mayores que los convencionales de acuerdo con este ejemplo.

Ejemplo III

25
De acuerdo con el método general del Ejemplo I, se lleva a cabo una operación de reformación de nafta de 1590 m³/día de operación, con una distribución de lechos catalíticos de 1:1:2:6, para obtener un producto reformado de N.O.R. claro 100. La velocidad espacial global del sistema de reformación es 1,5, y la presión es de 14,1 kg/cm² manom.



La alimentación de nafta tiene un contenido bajo de impurezas, un P.F. de 198,9°C, y contiene aproximadamente 20% de naftenos, aproximadamente 65% de parafinas, y aproximadamente 15% de aromáticos. Se utiliza una recirculación bifurcada con una proporción molar de gas de recirculación a hidrocarburo de entrada al primer reactor de 3/1, y una proporción molar total al tercer reactor de 17/1. Las temperaturas de entrada a los reactores son, respectivamente, 460°C, 465,6°, 498,9° y 510°C, al comienzo del ciclo, y se elevan a 471,1°, 476,7°, 526,7°, y 532,2°C, al final del ciclo.

Ejemplo IV

De acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo I, se lleva a cabo una operación de reformación de nafta de 1590 m³/día de operación con una distribución de lechos catalíticos de 1:1:2:3, para obtener un producto reformado de N.O.R. claro 100. La WHSV global del sistema de reformación es 2,0, y la presión es de 14,1 kg/cm² manom. La alimentación de nafta tiene un contenido bajo de impurezas, un P.F. de 193,3°C, y contiene aproximadamente 60% de naftenos, 30% de parafinas, y 10% de aromáticos. Se utiliza una recirculación bifurcada con una proporción molar 2/1 de gas de recirculación a hidrocarburo de entrada al primer reactor, y una proporción molar total de 12/1 al 4° reactor. Las temperaturas

412529



de entrada a los reactores son, respectivamente, 448,9^o,
454,4^o, 471,1^o y 498,9^oC, al comienzo del ciclo, y 460^o,
465,6^o, 493,3^o y 526,7^oC al final del ciclo. La alimen-
tación de nafta y/o la corriente de gas de recirculación,
5 se pueden purificar hasta menos de aproximadamente 5 par-
tes por millón de agua, 4 partes por millón de azufre y
2 partes por millón de nitrógeno, por paso a través de
alumino-silicatos de tamaño de poro relativamente unifor-
me, p.ej. tamices moleculares Linde 10X ó 13X.

10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva,
pero no establecida, practicada ni divulgada en España,
15 que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud
de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

1^a). Perfeccionamientos introducidos en un
método de reformar hidrocarburos de petróleo que contie-
nen naftenos y parafinas del margen de ebullición de la
20 gasolina y la nafta en presencia de hidrógeno molecular
y de un catalizador de reformación constituido por un me-
tal del grupo del platino soportado, en el que se emplea
en serie una pluralidad de zonas de reacción catalíticas
25 de lecho fijo y adiabáticas, estando precedida cada una

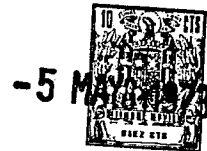
26.4.73

- 32 -



de dicha pluralidad de zonas por medios de calentamiento para el hidrocarburo tratado y el hidrógeno molecular, para proporcionar productos reformados de al menos 90 de N.O.R. y un gas de recirculación que contiene hidrógeno, comprendiendo dichos perfeccionamientos proporcionar al menos una zona de deshidrogenación de naftenos como una porción inicial de dicha pluralidad de zonas de reacción y al menos una zona de deshidrociclisación de parafinas como una zona final de dicha pluralidad de zonas de reacción, introducir un hidrocarburo de petróleo del intervalo de ebullición de la gasolina o la nafta que contiene el menos aproximadamente 15% en volumen de naftenos y al menos aproximadamente 25% en volumen de parafinas en los primeros reactores de tales zonas de deshidrogenación de naftenos a temperaturas de entrada para los reactores de la zona de deshidrogenación de naftenos de aproximadamente 437,8 a 493,3°C durante al menos aproximadamente 80% del tiempo total del procedimiento de reformación mientras que se hace pasar una porción de dicho gas de recirculación a tales zonas de deshidrogenación de naftenos a un caudal de aproximadamente 0,5 a 8 moles de gas de recirculación por mol de alimentación de hidrocarburo y durante un tiempo de reacción suficiente para proporcionar una conversión de naftenos en aromáticos de aproximadamente 75 a 95% y un efluente de tales zonas de des-

412529



hidrogenación de naftenos que tiene menos de aproxima-
damente 10% en peso de naftenos, hacer pasar dicho
efluente procedente de dicha zona de deshidrogenación de
naftenos a través de dicha zona de deshidrociclisación
5 de parafinas, siendo las temperaturas de entrada a los
reactores de tales zonas de deshidrociclisación de pa-
rafinas aproximadamente 482 a 537,8°C y estando contro-
ladas para dar un producto reformado de al menos 90 de
N.O.R., siendo dichas temperaturas de entrada al menos
10 11,1°C más altas que las temperaturas de entrada al primer
reactor de las zonas de deshidrogenación de naftenos
durante al menos aproximadamente el 50% del tiempo total
del procedimiento de reformación, mientras que se hace
pasar una porción del gas de recirculación que contiene
15 hidrógeno a tales zonas de deshidrociclisación de para-
finas a un caudal tal que la recirculación total de gas
a las zonas de deshidrociclisación de parafinas es apro-
ximadamente de 7 a 30 moles de dicho gas de recirculación
por mol de alimentación siendo dicha porción de gas de
20 recirculación que contiene hidrógeno enviada a dichas zo-
nas de deshidrociclisación de parafinas al menos un ter-
cio del gas de recirculación total que contiene hidrógeno
recirculado, siendo la distribución del volumen del cata-
lizador en las zonas de deshidrogenación de naftenos a las
25 zonas de deshidrociclisación de parafinas entre aproxima-

damente 1:20 y 3:1, y manteniendo tales zonas en condiciones endotérmicas.

2ª). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que el contenido de naftenos en la alimentación de hidrocarburo del petróleo del intervalo de ebullición de la gasolina o la nafta que se somete al procedimiento es al menos aproximadamente de 30 por ciento en volumen y la distribución del volumen de catalizador de las zonas de deshidrogenación de naftenos a las zonas de deshidrociclisación de parafinas es al menos de 1:2.

3ª). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que el cambio de la caída total de temperatura desde la entrada a la salida de cada zona de deshidrogenación de naftenos se controla para evitar que varíe más de 16,7°C durante al menos aproximadamente el 80% del tiempo total del procedimiento de reformación.

4ª). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que las temperaturas de entrada a los reactores de las zonas de deshidrogenación de naftenos están comprendidas entre aproximadamente 449 y 476,7°C.

5ª). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que la proporción molar de gas de recirculación que contiene hidrógeno a hidrocarburo en las zonas de deshidrogenación de naftenos es aproximadamente de 1 a 4:1 y la proporción molar de gas de recirculación que contiene hidrógeno a hidrocarburo en las zonas de deshidrociclisación de parafinas es aproximadamente de 10 a 20:1.

5.)



26.4.73

-5 MAYO 1973



412529

5 6a). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que los niveles de impurezas tanto de la alimentación como del gas de recirculación son inferiores a aproximadamente 30 partes por millón de agua, 10 partes por millón de azufre, y 5 partes por millón de nitrógeno.

10 7a). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que los niveles de impurezas tanto de la alimentación como del gas de recirculación son inferiores a aproximadamente 5 partes por millón de agua, 4 partes por millón de azufre, y 2 partes por millón de nitrógeno.

15 8a). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, con la provisión adicional de que el calor suministrado a la alimentación de hidrocarburo y al gas que contiene hidrógeno que pasan a las entradas de los reactores de las zonas de deshidrogenación de naftenos no es mayor de aproximadamente el 150% del calor suministrado a la alimentación de hidrocarburo y al gas que contiene hidrógeno que pasan a las entradas de los reactores de las zonas de deshidrociclicación de parafinas.

20 9a). Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que existen al menos dos reactores en serie en una zona de deshidrogenación de naftenos, y la temperatura de entrada al primero de tales reactores se mantiene en 482,2°C, como máximo, mientras que la temperatura de entrada al segundo de tales reactores se mantiene en 487,8°C

25



-5

como máximo durante al menos aproximadamente el 80% del tiempo total del procedimiento de reformación.

5 10^a). Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, en los que la alimentación de hidrocarburo del petróleo del intervalo de ebullición de la gasolina o de la nafta que se somete al procedimiento contiene al menos aproximadamente 60% en volumen de parafinas y la distribución del volumen del catalizador de las zonas de deshidrogenación de naftenos a las zonas de deshidrociclisación de parafinas es menor de 1:2 y al menos aproximadamente 1:10.

15 11^a). Perfeccionamientos según la reivindicación 10^a, en los que el gas de recirculación que contiene hidrógeno que se envía a las zonas de deshidrociclisación de parafinas representa al menos cuatro quintas partes del recirculado total.

20 12^a). Perfeccionamientos según la reivindicación 10^a, en los que el calor suministrado a la alimentación de hidrocarburo y al gas que contiene hidrógeno que pasan a las entradas de los reactores de las zonas de deshidrogenación de naftenos no es mayor de aproximadamente el 80% del calor suministrado a la alimentación de hidrocarburo y al gas que contiene hidrógeno que pasan a las entradas de los reactores de las zonas de deshidrociclisación de parafinas.

25

412529



13a). Perfeccionamientos introducidos con un método de reformar hidrocarburos de petróleo que contienen naftenos y parafinas del margen de ebullición de la gasolina y la nafta.

5

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 treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, -5 MAYO 1973

P.A.

Alberto Leizaola
Per resg

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Alberto Leizaola', written over the typed name.

A handwritten signature or set of initials in dark ink, consisting of several loops and a horizontal line underneath.

412529



LEYENDAS DE LOS DIBUJOS NO EXPLICADAS EN EL TEXTO

FIGURA 1

- A.- Recirculación
- B.- Separador.
- C.- Producto.

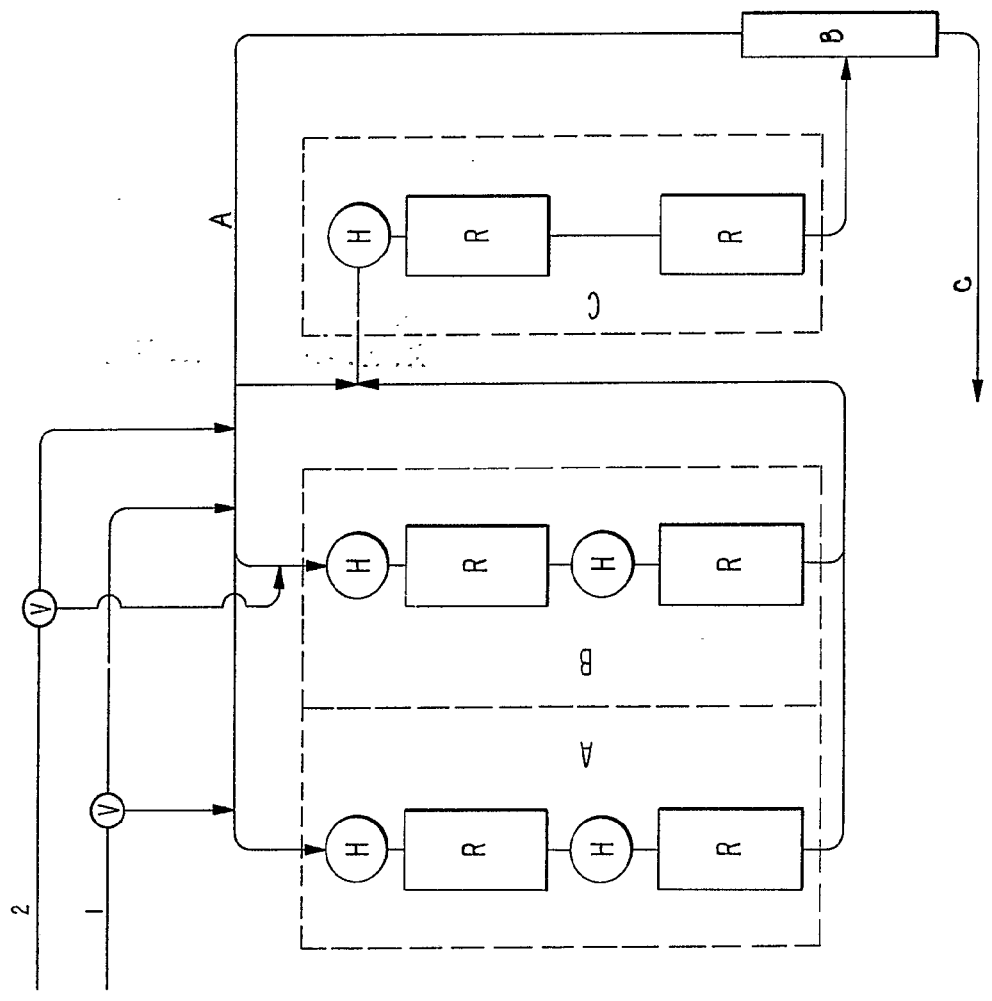
FIGURA 2

- A.- Reactor nº. 1
- B.- Reactor nº. 2
- C.- Reactor nº. 3
- D.- Reactor nº. 4
- E.- Alimentación de nafta.
- F.- Gas húmedo
- G.- Separador
- H.- Reformado.

412529

FIG. 1

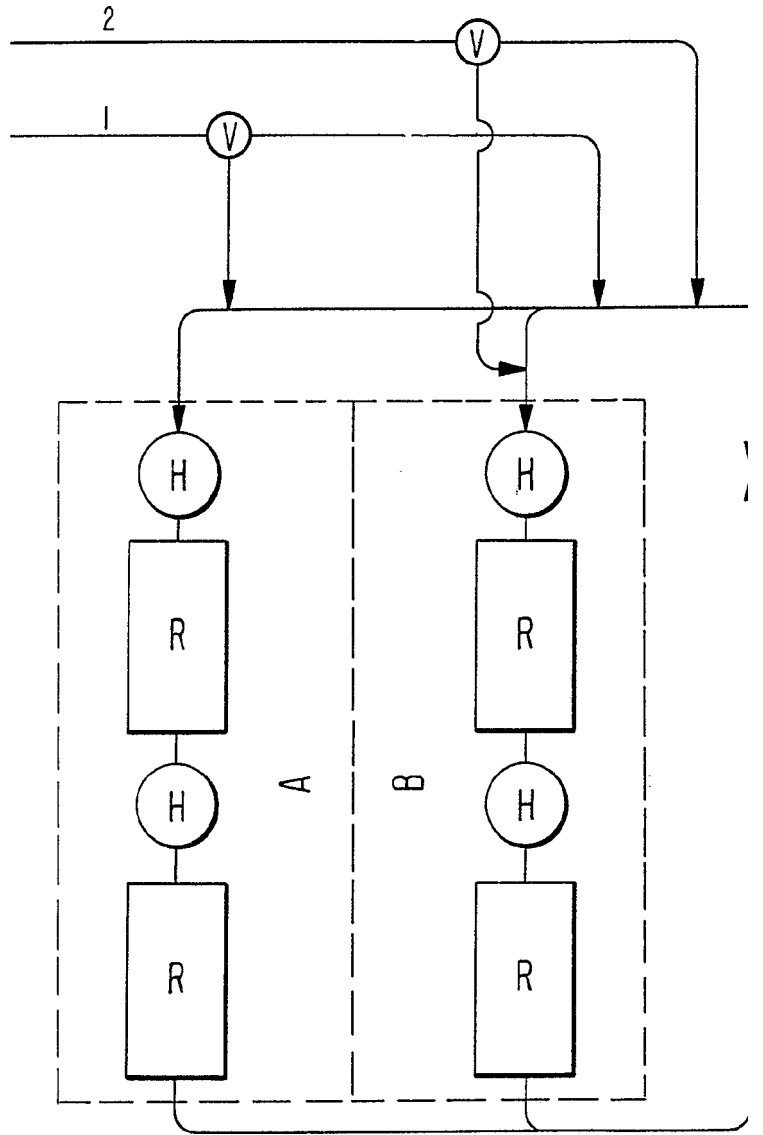
412529



Alberto de Elzaburu
Por Poder

412529

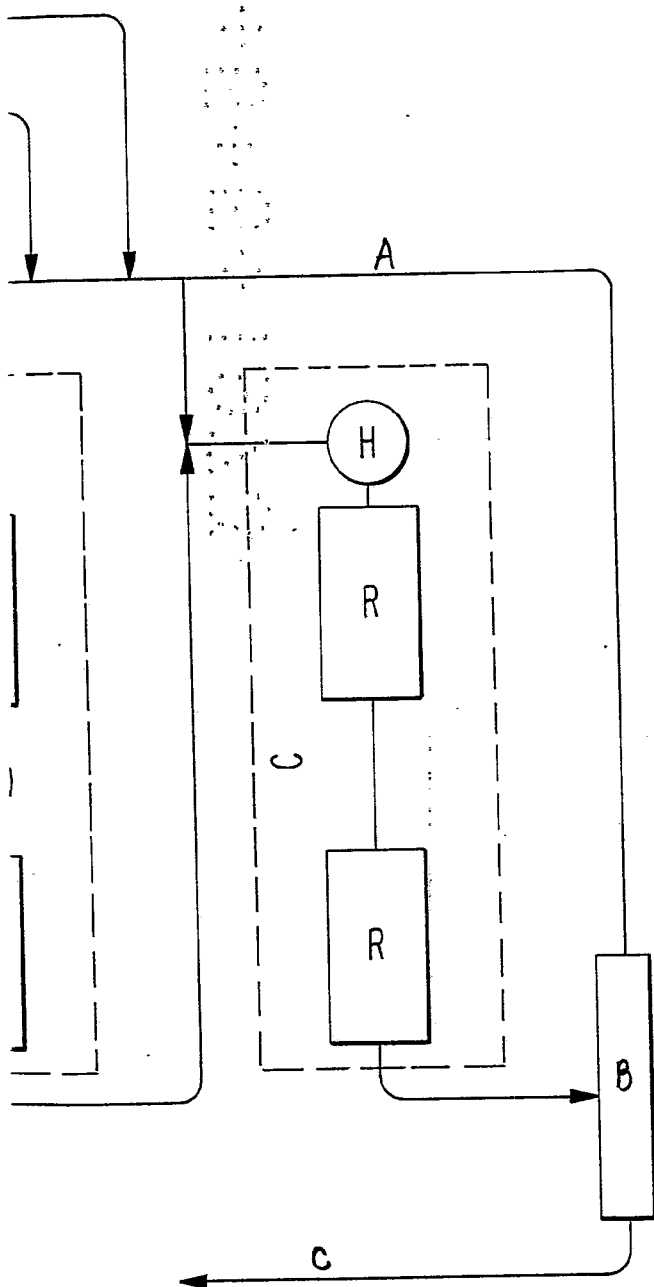
FIG. 1



412529



FIG. 1



Alberto de Elzaburu
Por Poder

412529

412529

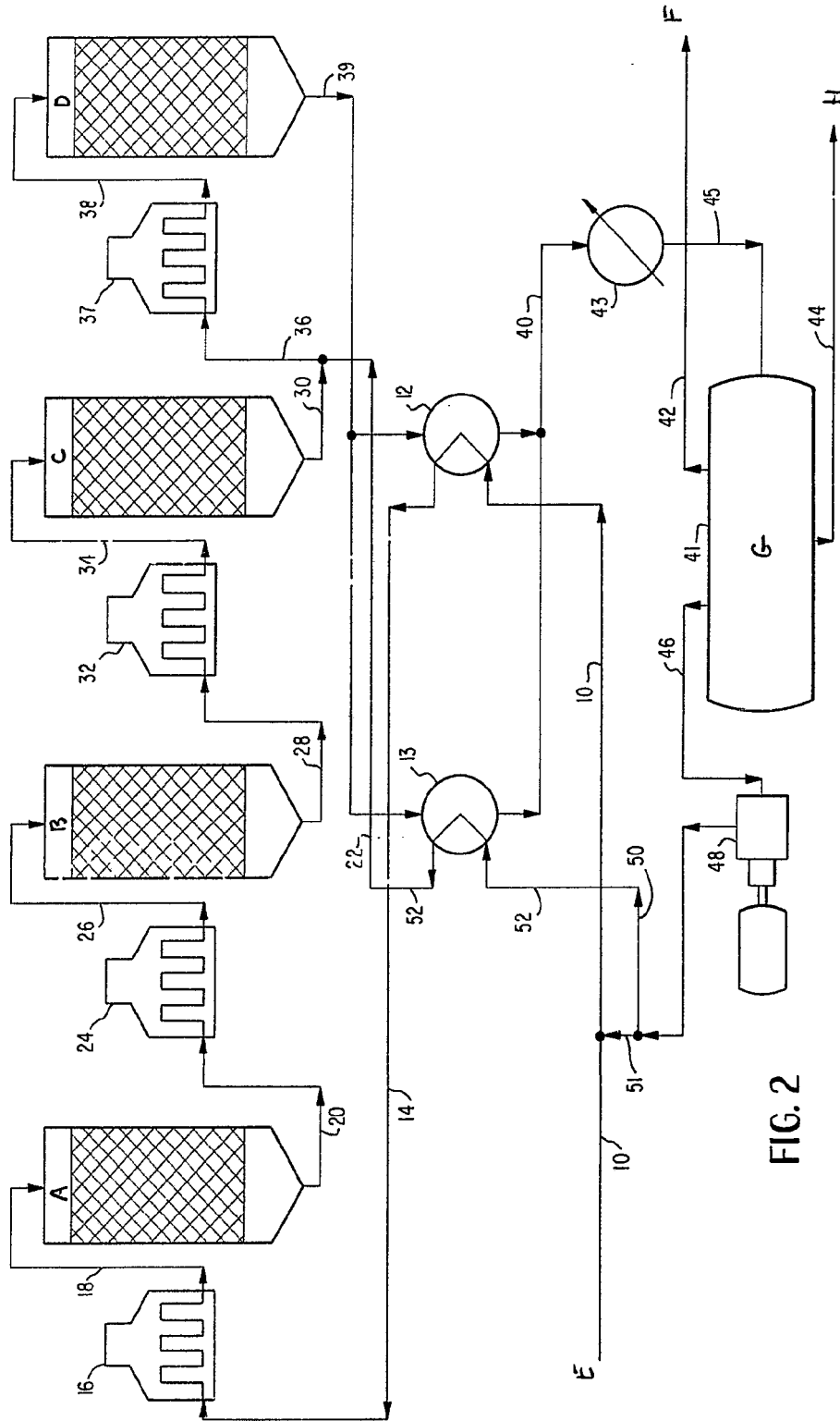
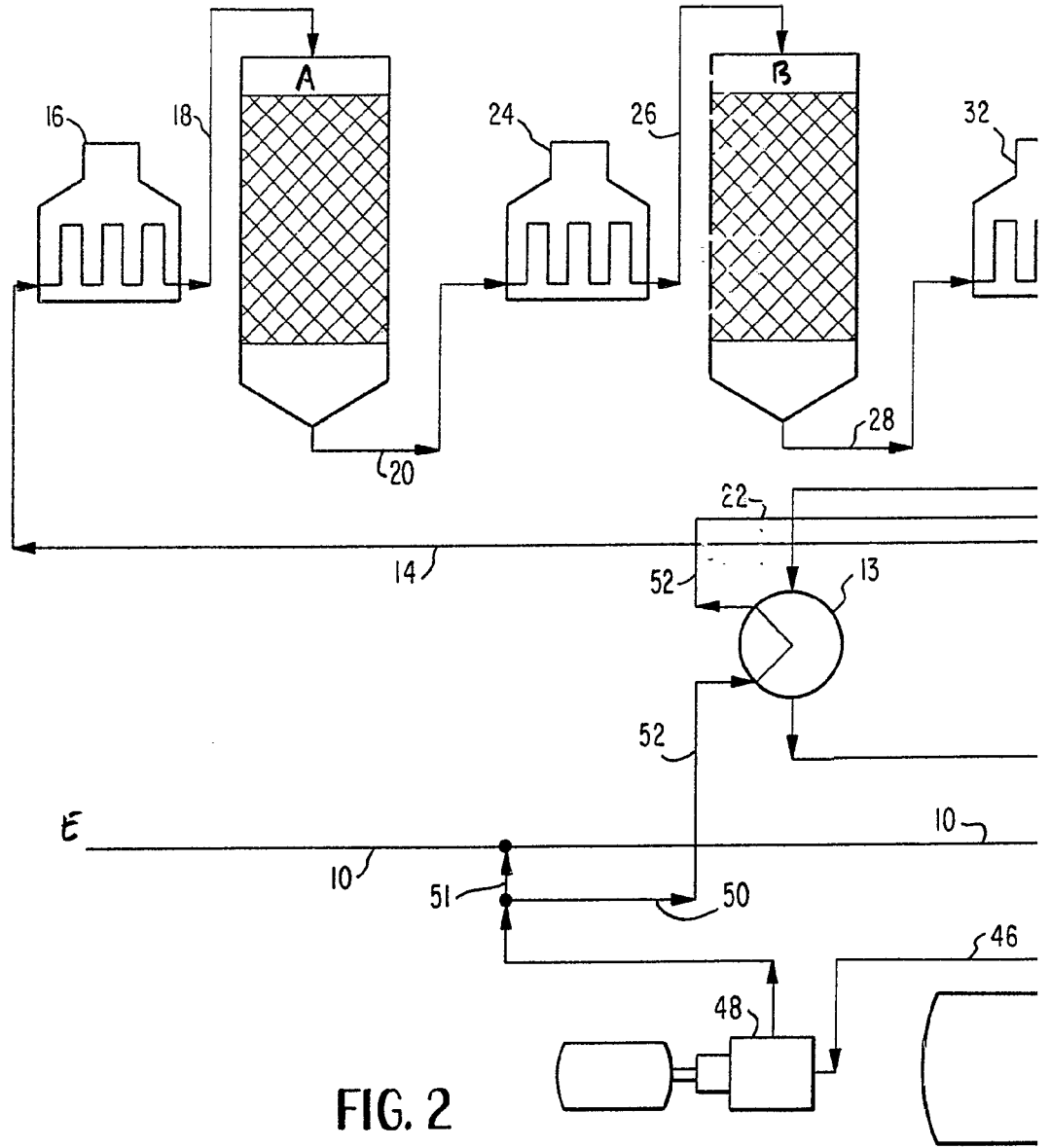


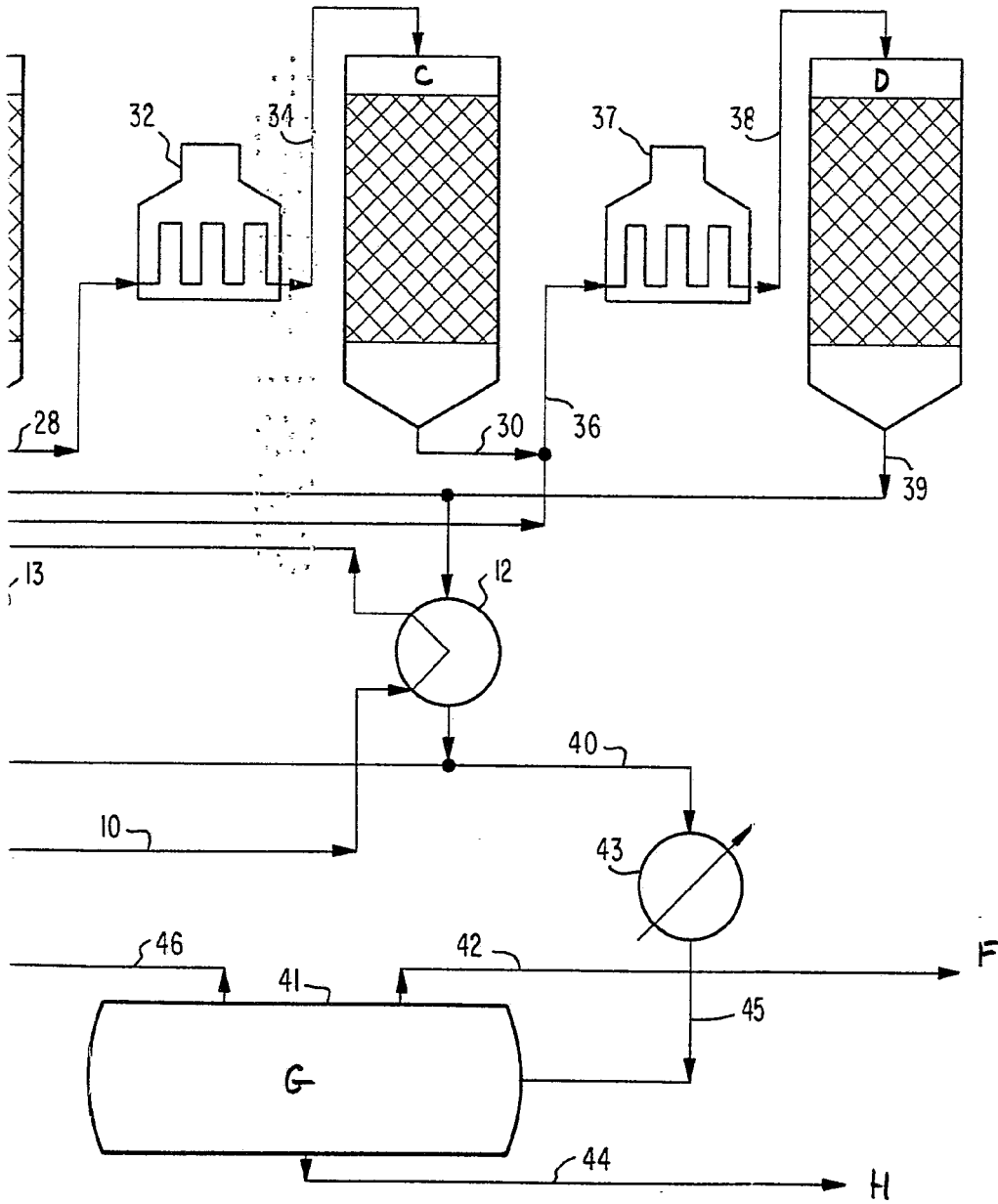
FIG. 2

Arthur

412529



412529



Patented by E. I. du Pont de Nemours & Co.