

- S/Ref: AJR/kj Casse 4591.12

- N/Ref: O.G. 24.899.-MON.-

49328

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.<sup>3</sup> C 10 G

- 9 MAYO 1975

CONCEDIDA

SECRETARIA DE ECONOMIA  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
SECRETARIA DE ENERGIA Y MINAS

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE CRAQUEADO DE  
NAFTA PARA PRODUCIR ALQUENOS Y ALCANOS".

-----

Solicitante: La compañía norteamericana: CONTINENTAL  
OIL COMPANY, domiciliada en 1000 South-  
Pine Street - PONCA CITY, OKLAHOMA 74601  
(EE.UU.)

-----

Inventores: 1.- D. David V. Forchey. }  
2.- D. Dennis J. Royer. } norteamericanos.

-----

Extracto de la descripción

- En un procedimiento de cracking de un nafta-derivado del petróleo, que tiene un nivel de ebullición de 32 a 204°C y una gravedad específica de 0,65 a 0,78, a alquenos y alcanos, la presente invención se relaciona con una mejora que comprende el mezclado de 1,0 a 35 partes en peso aproximadamente de SH<sub>2</sub> (o una proporción de un compuesto que produzca un radical SH en el ambiente del cracking, suficiente para dar dicha proporción de SH<sub>2</sub>) por 100 partes en peso de alcano y SH<sub>2</sub> (o un precursor del mismo) en la mezcla consistente esencialmente en SH<sub>2</sub> (o su precursor) y el nafta a crackear, y luego el paso de la resultante mezcla a través de un reactor mantenido a una temperatura de 593 a 1.093°C aproximadamente, con un tiempo de permanencia de 0,25 a 2,0 segundos aproximadamente y una presión aproximada de 0 a 4,57 kg/cm<sup>2</sup>. También se emplea vapor de agua.

Fundamento de la invención

- Esta invención se relaciona con una mejora en el cracking de nafta. Las modernas industrias de procesos químicos necesitan y usan enormes cantidades de alquenos inferiores. Así, se polimerizan enormes cantidades de propileno a polipropileno y se emplean para producir acrilonitrilo, cumeno, isopropanol, alcoholes plastificadores, óxido de propileno, oxo-alcoholes y otros productos químicos. Los alquenos inferiores son muy empleados para alquilar compuestos aromáticos y para finas para formar componentes de elevados octanos de combustible para motores.

Existe una considerable necesidad de métodos -- perfeccionados de producción de tales alquenos, usados -- y necesarios en cantidades muy grandes, siempre crecientes. En particular, se prevé que la necesidad de propileno

5. no aumentará grandemente en un próximo futuro.

Un medio de obtención de tales alquenos infe-- riores es el cracking de nafta derivado del petróleo. -- Cualquier mejora en tal proceso de cracking en virtud de la cual se aumente la producción de alquenos o se perfec10. cione la selectividad relativa de propileno a etileno, -- será de considerable beneficio para la industria y constituirá un notable avance en la técnica.

#### Objetos de la invención

Un objeto de la invención es el de proporcionar una mejora en el procedimiento de craqueado de nafta para producir alquenos, en virtud de la cual se in-- cremente la selectividad al producto alquénico o a di-- cho producto dotado del mayor número de átomos de carbo15. no.

Otro objeto de esta invención es la provisión de una mejora en el procedimiento de cracking de nafta mediante la cual se perfecciona la conversión a alque-- nos.

20.

Estos y otros objetos y ventajas aparecerán -- en la siguiente descripción de las versiones de la inven25. ción y sus aspectos más nuevos serán particularmente -- indicados más adelante en relación con las adjuntas -- reivindicaciones.

#### Resumen de la invención

En un aspecto, está invención expone una mejo30.

- ra en un procedimiento de cracking de nafta que tiene un nivel de ebullición de 32 a 204°C y una gravedad específica de 0,65 a 0,78, a alquenos y alcanos, en el que la mejora comprende el mezclado de 1,0 a 35 partes en peso aproximadamente de SH<sub>2</sub> (o una proporción de un compuesto que produzca radicales SH en el ambiente del cracking, suficientes para producir dicha proporción de SH<sub>2</sub>) por 100 partes en peso de SH<sub>2</sub> (o su precursor) con el nafta a craquear, para formar una mezcla que comprenda el SH<sub>2</sub> (o un precursor del mismo) y el nafta, y luego el paso de la mezcla a través de un reactor mantenido a una temperatura de 593 a 1.093°C aproximadamente, con un tiempo de permanencia de 0,25 a 2,0 segundos aproximadamente, y una presión aproximada de 0 a 4,57 kg/cm<sup>2</sup>.

15. Descripción de las versiones preferidas

- Esta invención se basa en el descubrimiento de que la introducción de SH<sub>2</sub> en el ambiente de reacción de ciertas reacciones de cracking de nafta en las cantidades y bajo las condiciones especificadas, incrementa la conversión y la selectividad a productos de reacción alquénicos que tienen un mayor número de átomos de carbono, y por consiguiente la producción de los mismos, con preferencia a los productos de reacción alquénicos que tienen un número menor de átomos de carbono. Así, la adición de SH<sub>2</sub> a un ambiente de reacción en el que se efectúa el cracking de nafta, incrementa la conversión y la proporción de propileno a etileno producido. Se obtienen resultados particularmente deseables cuando se emplean simultáneamente vapor de agua y SH<sub>2</sub>.

30. El nafta que se craquea de acuerdo con el pro-

cedimiento de esta invención puede incluir cualquier --  
producto de nafta que posea las siguientes propiedades:

Nivel de ebullición 32 - 204°C (D-86).

Gravedad específica 0,65 - 0,78

5. Actualmente es preferible emplear un nafta al-  
tamente parafínico derivado del petróleo.

La mezcla que comprende nafta y  $\text{SH}_2$  (o un pre-  
cursor del mismo) se pasa al ambiente del cracking a una  
presión de 0 a 4,57 kg/cm<sup>2</sup>. aproximadamente durante un -  
10. tiempo de permanencia de 0,25 a 2,0 segundos aproxima-  
damente . Si el tiempo de permanencia es demasiado prolon-  
gado, particularmente a una presión relativamente baja, -  
se producen indeseables reacciones secundarias que se --  
oponen al beneficioso efecto de la adición de  $\text{SH}_2$  (o un -  
15. precursor del mismo) al nafta a craquear.

Preferiblemente, la conversión por cracking se  
realiza continuamente. Cuando se efectua así, se emplea-  
más preferiblemente una velocidad espacial horaria del -  
gas de 400 a 22.000 cm<sup>3</sup>. aproximadamente de volumen ge--  
20. alimentación gaseosa por cm<sup>3</sup>. de volumen del reactor por  
hora a presión y temperatura standard. A velocidades es-  
paciales notablemente superiores, se produce una insufi-  
ciente reacción para resultar comercialmente deseable, y  
a velocidades espaciales notablemente inferiores, tiene -  
25. lugar una indebida proporción de nocivas reacciones secun-  
darias.

El ambiente de reacción se mantiene con frecuen-  
cia preferiblemente a una temperatura de 704 a 982°C - --  
aproximadamente. Por debajo de 593°C, tiene lugar una in-  
30. suficiente conversión, y por encima de 1.093°C se producen

indeseables reacciones secundarias. El nivel comprendido entre 704 y 982°C es la zona comercialmente más factible en la que las reacciones secundarias son mínimas y al mismo tiempo se obtiene una adecuada conversión. Más preferiblemente aún, la perfeccionada conversión por cracking se realiza óptimamente a una temperatura de 760 a 927°C aproximadamente cuando se emplean los naftas preferidos como material de alimentación.

Con frecuencia es ventajoso emplear los tiempos de permanencia más cortos de la invención cuando se usan temperaturas de reacción más elevadas, a fin de evitar reacciones secundarias que se oponen a los beneficiosos efectos del empleo de  $\text{SH}_2$  (o un precursor del mismo) en mezcla con la alimentación de nafta.

De acuerdo con la mejora en el cracking de nafta de esta invención, con frecuencia se emplea aproximadamente de 1,0 a 35 partes en peso de  $\text{SH}_2$  por 100 partes en peso del nafta más  $\text{SH}_2$  de la alimentación pasada al reactor de cracking. Unos niveles de  $\text{SH}_2$  inferiores a 1,0 partes en peso aproximadamente no son efectivos y unos niveles superiores a 35 partes en peso aproximadamente no resultan económicos. A menudo, la mezcla de alimentación consta esencialmente de nafta y  $\text{SH}_2$ , ó, en lugar de la totalidad o parte del  $\text{SH}_2$ , una cantidad equivalente de un compuesto que produzca  $\text{SH}_2$  en el ambiente del cracking. También deberá emplearse vapor de agua para mitigar la coqueificación.

Más preferiblemente, se emplean aproximadamente de 2,0 a 20 partes en peso de  $\text{SH}_2$  (o una cantidad de un compuesto que produzca  $\text{SH}_2$  en el ambiente del cracking en-

- una proporción suficiente para dar dicha cantidad de  $\text{SH}_2$  por 100 partes en peso de  $\text{SH}_2$  (o un equivalente del mismo) más el nafta a craquear. Tales niveles son muy factibles comercialmente. Ejemplos de materiales que producen  $\text{SH}_2$  en el ambiente del cracking incluyen a los mercaptanos, mercáptidos, tioéteres, disulfuro de carbono, sulfuro amónico, polisulfuros tales como aceites disulfuros, azufre, etc. Puede emplearse esencialmente cualquier sustancia que produzca  $\text{SH}_2$  bajo las condiciones de reacción especificadas, en lugar de cualquier proporción del  $\text{SH}_2$ . Los compuestos que producen  $\text{SH}_2$  bajo el ambiente del cracking especificado son bien conocidos en la técnica o pueden determinarse fácilmente mediante simple experimento no considerable como invención. Si se desea, pueden emplearse mezclas de  $\text{SH}_2$  y de un precursor in situ del mismo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Pueden utilizarse diluents gaseosos que sean sustancial y enteramente inertes para el ambiente de la reacción, si se desea. Algunos ejemplos de tales diluents incluyen al nitrógeno, helio, neon, vapor de agua, metano, etileno y similares. Una finalidad del diluente es disminuir la presión parcial del hidrocarburo y reducir al mínimo la coquificación. Generalmente resulta adecuado menos de 1 parte de diluente por cada parte de alimentación.
- 20.
- 25.

Deberá emplearse vapor de agua para mitigar la coquificación. Es muy adecuado de 0,5 a 0,75 kilogramos de vapor de agua por kilogramo de nafta cargado.

- El  $\text{SH}_2$  (o su precursor) puede mezclarse con el nafta y con los demás componentes del material de alimentación.
- 30.

tación, si los hay, por cualquier medio anteriormente conocido en la técnica del mezclado de fluidos. Con frecuencia, se emplea ventajosamente un proporcionador convencional.

5. A menudo, el perfeccionado proceso de cracking de la presente solicitud se realiza ventajosamente en una cámara de reacción que se rellena con un adecuado material desmenuzado, que pueden ser, pero sin carácter limitativo, un material catalítico heterogéneo. Ejemplos de adecuados materiales de relleno desmenuzados incluyen a la alúmina, caolín, óxido magnésico, silicatos y similares. El material de relleno adecuado para un lecho del mismo tiene con frecuencia la mayor dimensión de partículas de un orden de 3,175 a 9,525 milímetros. Actualmente es también preferido un material de relleno que comprende alúmina desmenuzada dotada de un tamaño de partícula de 70 a 400 mallas de cribas estadounidenses, empleada como lecho fluidificado.

15. El  $\text{SH}_2$  (o precursor del mismo) de la presente invención se supone que funciona como agente director de la reacción o como catalizador. Así, el efecto observado difiere de una mera pasivación del metal o catalizador. El sistema de la presente invención es uno homogéneo en el que la reacción se efectúa tras el contacto de las moléculas gaseosas de  $\text{SH}_2$  más los radicales generados y las moléculas gaseosas del nafta más los radicales generados.

20. Los siguientes ejemplos se ofrecen para una más clara comprensión de la invención, cuyos ejemplos no deberán interpretarse como limitativos de aquella.

Ejemplo 1

Se preparó un material de alimentación para --  
cracking mezclando un 50% en peso de destilado ligero de  
Kuwait y gasolina natural de igual procedencia. El análi  
5. sis químico de la mezcla indicó que el peso molecular va  
riaba entre los de hidrocarburos C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>. Los resultados  
de la destilación ASTM y cromatografía gaseosa de la mez  
cla se indican en las siguiente Tabla I. Tal como se muesg  
tra en dicha tabla, el material de alimentación tiene un  
10. nivel de puntos de ebullición que es representativo de --  
los naftas.

	-
	-
	-
15.	-
	-
	-
	-
	-
20.	-
	-
	-
	-
	-
25.	-
	-
	-
	-
	-
30.	-

Tabla I en página 10 .....

TABLA I

<u>Método</u>	<u>Ensayo</u>	<u>Resultados</u>
D-1298	Gravedad específica a 15,5°C/15,5°C	0,6849
D-1298	Gravedad API a 15,5°C	75,1
D-86	Destilación	
	OC Punto ebullición inicial	42
	OC a los que se recupera un 2% en volumen	46
	OC a los que se recupera un 5% en volumen	50
	OC a los que se recupera un 10% en volumen	54
	OC a los que se recupera un 20% en volumen	57
	OC a los que se recupera un 30% en volumen	62
	OC a los que se recupera un 40% en volumen	68
	OC a los que se recupera un 50% en volumen	77
	OC a los que se recupera un 60% en volumen	90
	OC a los que se recupera un 70% en volumen	106
	OC a los que se recupera un 80% en volumen	122
	OC a los que se recupera un 90% en volumen	136
	OC a los que se recupera un 95% en volumen	147
	OC Punto ebullición final	157
	% en volumen de recuperación a 70°C	42
	% en volumen de recuperación a 100°C	66
	% en volumen de recuperación a 140°C	91,5
	% en volumen de residuo	1,0
	% en volumen de pérdida	1,0
D-1266	Total de azufre, % en peso	0,028
D-323	Presión vapor Reid, kilogramos/cm <sup>2</sup> .	0,5975
D-156	Color I.P. (Lovibond célula 417 milímetros Color (Saybolt)	0,25
	Butenos, % volumen	+30
D-1319	Contenido de plomo, partes/mil millones	10
	Tipos hidrocarburos (FIA)	
	Aromáticos/olefinas/saturados	4,1/nada/ 95,9

Análisis cromatográfico, aproximado

	<u>Compuestos</u>	<u>% en peso</u>
	nC <sub>5</sub>	2.7
	nC <sub>5</sub>	3.9
5.	C <sub>6</sub> S	18.7
	C <sub>7</sub> S	15.5
	C <sub>8</sub> S	47.6
	C <sub>9</sub> *S	9.2
	Benceno	1.89
10.	Tolueno	0.80
	Xilenos	Vestigios

15. Se cargó un reactor tubular fabricado de acero-inoxidable, de un diámetro interno de 7,747 mm. y de una longitud de reacción de 61 cm., cuya carga se realizó de modo continuo con el material de alimentación antes indicado, con vapor de agua y con un precursor de sulfuro de hidrógeno en forma de una solución acuosa de sulfuro amónico al 22% en peso (excepto en las operaciones de control) bajo las condiciones y con los resultados que se señalan en la siguiente Tabla II. La presión varió entre --

20. 1,0546 y 1,2655 kg/cm<sup>2</sup>. El tiempo de contacto osciló entre 0,23 y 0,30 segundos. Se empleó aproximadamente 0,75-kg. de vapor de agua por cada kg. de nafta cargada.

25. -  
-  
-  
-  
-

30. -

TABLA II en página 12 .....

TABLA II

	Operación 1	Oper. 2 de control	Oper. 3	Oper. 4	Oper. 5	Oper. 6 de control	Oper. 7	Oper. 8 de control
Ritmo de alimentación de nafta, g/hora.	259	262	270	273.1	268.6	276.0	262.7	267.1
Ritmo de alimentación de vapor de agua, g/hora.	174.4	214	169.6	163.1	166.7	214	169.1	212.0
Ritmo de alimentación de solución de S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , g/hora.	43.6	0	42.4	43.9	44.3	0	44.9	0
Temperatura del horno, °C.	845	848	860	890	930	940	965	970
Ritmo de alimentación total, l/hora.	616.8	594.9	605.7	615.9	640.1	623.1	678.9	661.5
% en peso de rendimiento en:								
CH <sub>4</sub>	523	5.5	6.9	8.5	10.3	13.2	14.9	12.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.8	10.0	8.6	10.7	13.6	21.1	18.1	22.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.7	2.8	5.9	6.2	6.0	3.9	5.9	3.3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9.4	9.2	11.1	12.5	13.7	11.1	11.3	8.8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.4	0.4	1.9	1.6	1.3	0.4	0.4	0.3
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2	vestigios	0.3	0.2	0.4	0.1	0.1	0.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	10.9	8.4	12.5	13.4	13.5	8.0	7.1	6.7
Acete	54.7	59.9	46.1	40.1	33.1	35.1	36.3	38.5

(1) La temperatura de los gases de reacción es aproximadamente 30° menor que la temperatura del horno.

- Estos datos demuestran claramente que el uso de un precursor de sulfuro de hidrógeno tal como el sulfuro amónico mejora la producción de propileno en comparación con las operaciones de control, en las que no se emplea un precursor de sulfuro de hidrógeno.
- 5.

Ejemplo 2

- Se repiten las operaciones del Ejemplo 1, con la excepción de emplearse una cantidad equivalente de sulfuro de hidrógeno en lugar del precursor del mismo, sulfuro amónico. Se obtienen resultados similares.
- 10.

Ejemplo 3

- Se repiten las operaciones del Ejemplo 1, con la excepción de que no se emplea vapor de agua, se utiliza una presión de 4,57 kg/cm<sup>2</sup>, un tiempo de permanencia de 0,25 segundo, una temperatura de 1.093°C y 35 partes en peso de SH<sub>2</sub> por 100 partes en peso de nafta. Se obtienen resultados similares a los del Ejemplo 1.
- 15.

N O T A

- La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE CRAQUEADO DE NAFTA PARA PRODUCIR ALQUENOS Y ALCANOS", con Prioridad de la Demanda de Patente en U.S.A. Serial n.º 277.723 de fecha 3 de Agosto de 1.972, según las características esenciales de las siguientes:
- 20.
- 25.

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1.- Procedimiento perfeccionado de craqueado de nafta para producir alquenos y alcanos, cuya nafta tiene un nivel de ebullición de 32 a 204°C y una gravedad específica de 0,65 a 0,78, que comprende el mezclado de 1,0 a
- 30.

- 35 partes en peso aproximadamente de  $\text{SH}_2$  (o una proporción de un compuesto que produzca un radical SH en el ambiente del cracking, suficiente para dar dicha cantidad de  $\text{SH}_2$ ) por 100 partes en peso de nafta y  $\text{SH}_2$  (o su precursor) en la mezcla que comprende éste último (o precursor del mismo) y el nafta a craquear, y luego el paso de la resultante mezcla a través de un reactor mantenido a una temperatura de 593, a 1.093°C aproximadamente, con un tiempo de permanencia de 0,25 a 2,0 segundos y una presión de 0 a 4,57 kg/cm<sup>2</sup>.

2ª.- Procedimiento perfeccionado de craqueado de nafta para producir alquenos y alcanos, según la reivindicación 1ª, en el que el nafta es uno derivado de petróleo.

15. 3ª.- Procedimiento perfeccionado de craqueado de nafta para producir alquenos y alcanos, según la reivindicación 1ª, en el que se emplean aproximadamente 2,0 a 20,0 partes en peso de  $\text{SH}_2$  (o una proporción de un compuesto que produzca un radical SH en el ambiente del cracking, suficiente para dar dicha cantidad de  $\text{SH}_2$ ) por 100 partes en peso de  $\text{SH}_2$  (o su precursor) y el nafta a craquear, en el que este nafta tiene un nivel de ebullición de 32 a 204°C y una gravedad específica de 0,65 a 0,78 - y en el que el reactor se mantiene a una temperatura de 704 a 982°C aproximadamente, y en el que se carga vapor de agua en el reactor.

25. 4ª.- Procedimiento perfeccionado de craqueado de nafta para producir alquenos y alcanos, según la reivindicación 3ª, en el que se emplea  $\text{CS}_2$  ó  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$  como precursor del  $\text{SH}_2$ .

30.

5ª.- Procedimiento perfeccionado de craqueado de nafta para producir alquenos y alcanos, según la reivindicación 3ª, en el que la reacción de cracking se lleva a cabo continuamente, en el que tal reacción se efectúa a una velocidad espacial horaria del gas de 400 a 22.000  $\text{cm}^3$ . aproximadamente de volumen de alimentación gaseosa por  $\text{cm}^3$  de volumen del reactor por hora, a temperatura y presión standard, y en el que la temperatura es de 760 a 927°C.

6ª.- Procedimiento perfeccionado de craqueado de nafta para producir alquenos y alcanos, según la reivindicación 3ª, en el que se carga en el reactor de 0,5 a 0,75 kg. de vapor de agua por kg. de nafta.

7ª.- Procedimiento perfeccionado de craqueado de nafta para producir alquenos y alcanos, según la reivindicación 1ª, en el que se emplea  $\text{SH}_2$  por sí mismo.

8ª.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE CRAQUEADO DE NAFTA PARA PRODUCIR ALQUENOS Y ALCANOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas,-

...../.....

escritas a máquina por una sola cara.

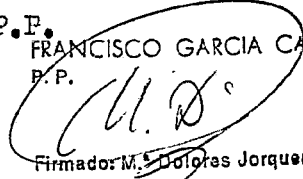
Madrid, 2 MAY. 1973

CONTINENTAL OIL COMPANY

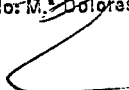
P.F.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P.P.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Dolores Jorquera', is written over the typed name 'FRANCISCO GARCIA CABRERIZO'. The signature is enclosed in a hand-drawn oval.

Firmado: M. Dolores Jorquera

A large, stylized handwritten flourish or scribble in black ink, extending downwards from the signature area.