



Int. Cl. C 10 G

416440

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.

10017, U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA

DE GASOLINA DE ALTO OCTANO

Prioridad: Patente

n.º

del.....



416440

1 Esta invención se refieré a un método para convertir
hidrocarburos del intervalo de la gasolina, de bajo octano,
en gasolina de alto octano. Más especialmente, esta invención
se refiere a un método para convertir un hidrocarburo refina-
5 do que comprende hidrocarburos parafínicos y con un índice de
octano muy bajo en gasolina de alto octano. El hidrocarburo
refinado se separa en dos porciones. La primera porción se
hidrocraquea para dar una fracción de nafta ligera con un oc-
tano mayor que el producto refinado y una fracción que com-
10 prende isobutano. La segunda porción de producto refinado es
craqueada catalíticamente en lecho fluído para dar una frac-
ción de nafta ligera con un índice de octano mayor que el pro-
ducto refinado y una fracción que comprende propileno, buti-
leno e isobutano. La fracción de isobutano hidrocraqueada y
15 la fracción de propileno-butileno-isobutano catalíticamente
craqueada en lecho fluído se cargan en una reacción de alqui-
lación de la que se recupera un alquilato de alto octano. La
fracción de nafta ligera hidrocraqueada, la fracción de nafta
ligera catalíticamente craqueada en lecho fluído y el alquila-
20 to se recuperan como productos de gasolina.

 En el refino del petróleo, es común que las fraccio-
nes de petróleo que comprenden hidrocarburos aromáticos y pa-
rafínicos y hierven en el intervalo de ebullición de la gaso-
lina sean extraídos con disolventes para recuperar los hidro-
25 carburos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos recuperados
de esta extracción con disolvente, por ejemplo benceno, to-
lueno y xileno, son interesantes para uso como productos quí-
micos o como componente de mezcla de la gasolina de alto oc-
tano. Los hidrocarburos refinados recuperados de estos proce-
30 sos de extracción con disolvente están constituídos prácti-

416440



1 camente por hidrocarburos parafínicos. Aunque estos hidrocar-
buros refinados pueden ser utilizados, por ejemplo como di-
solventes hidrocarbonados comerciales o como materias primas
de carga en procesos para la recuperación de hidrocarburos
5 de cadena lineal, ocurre normalmente que se dispone de un ex-
ceso de este producto refinado parafínico. Este exceso de pro-
ducto refinado parafínico debe ser utilizado de algún modo.
Un método consiste en mezclar estos refinados en el depósito
de gasolina de refinería. Sin embargo, estos productos refi-
nados tienen unos índices de octano extraordinariamente bajos
10 y su adición al depósito de gasolina reduce el octano de la
mezcla. Por consiguiente, aumenta considerablemente la nece-
sidad de mejoradores del octano, como plomo-tetraetilo, para
aumentar el octano de la mezcla de gasolina hasta un valor
15 comercializable. Recientemente, con la llegada del cataliza-
dor de craqueo catalítico fluído zeolítico, es ahora posible
disponer de producto refinado parafínico por craqueo en un
craqueador catalítico fluído que da una fracción de nafta li-
gera de alto octano y una fracción hidrocarbonada C_3-C_4 rica
20 en olefinas. La fracción de nafta ligera puede ser combinada
en el depósito de gasolina de refinería y la fracción hidro-
carbonada C_3-C_4 puede ser utilizada como materia prima de
carga a una reacción de alquilación donde las olefinas reac-
cionan con isoparafinas para dar un producto alquilado de al-
25 to octano. Sin embargo, cuando estos productos refinados son
sometidos a craqueo catalítico fluído, la fracción hidrocar-
bonada C_3-C_4 recuperada de este último contiene componentes
hidrocarbonados isoparafínicos insuficientes para formar una
corriente de carga de alquilación que contenga un balance es-
30 tequiométrico de hidrocarburos isoparafínicos y olefínicos.



416440

1 Por lo tanto, puede producirse una cantidad excesiva de olefinas
C₃-C₄ adecuadas para alimentar la alquilación sin producción
simultánea de isoparafinas. Cuando ocurre esta producción excesiva
de olefinas, la relación de hidrocarburos reaccionantes olefí-
5 nicos a isoparafínicos cargados en la reacción de alquilación puede
resultar desequilibrada y sin la adquisición de hidrocarburos isoparafí-
nicos adicionales procedentes de una fuente externa, los hidrocarburos olefí-
nicos disponibles no pueden ser convertidos en alquilatos de alto octano.

Ahora, de acuerdo con este invento, un producto refinado
10 parafínico, recuperado de un proceso de extracción con disolven-
te, que hierve en el intervalo de la gasolina, puede ser conver-
tida en una nafta ligera de alto octano y en una fracción hidro-
carbonada C₃-C₄ formada por olefinas e isoparafinas en relación
estequiométrica adecuada para la carga a una reacción de alqui-
15 lación. Una parte del producto refinado se hidrocaqueando una
fracción de nafta ligera que hierve en el intervalo C₅ a 250°F
(121°C), con un número clasificado teórico de octanos de unos 73 y
una fracción de hidrocarburos C₄ rica en isobutano. El resto del pro-
ducto refinado se craquea catalíticamente en lecho fluído dando una
20 fracción de nafta ligera que hierve en el intervalo C₅ a 250°F
(121°C), con un número clasificado teórico de octanos de unos 60
y una fracción C₃-C₄ rica en hidrocarburos olefínicos. La rela-
ción de hidrocarburos isoparafínicos a olefínicos es controlada ajustando
25 las proporciones de producto refinado cargado a la reacción de
hidrocraqueo y a la reacción de craqueo catalítico fluído.

Una ventaja del método de esta invención es que el hi-
drocarburo refinado, con un número de octanos extraordinaria-
mente bajo, es eliminado del depósito de gasolina de refine-
ría. La eliminación del producto refinado aumenta el número
30 de octanos del depósito de refinería y reduce la cantidad de

28 JUN 1947



416440

1 mejoradores de octano, como plomo-tetraetilo, necesaria para
llevar el octano del depósito de gasolina de refinería a un
nivel comercial. Otra ventaja es que una porción considerable
del producto refinado es convertida en una nafta ligera de al-
5 to octano adecuada para adición al depósito de gasolina de re-
finería. Una tercera ventaja es que una porción considerable
del producto refinado es convertida en olefinas C_3-C_4 y en
isobutano que pueden ser empleados como sustancias reaccionan-
tes en un proceso de alquilación para producir un alquilado
10 de alto octano adecuado para mezclarlo con el depósito de ga-
solina de refinería. Ajustando las proporciones de la carga de
producto refinado al proceso de hidrocraqueo y al proceso de
craqueo catalítico fluido, la relación de olefinas C_3-C_4 a
isobutano puede ser controlada para dar la relación apropia-
15 da de olefina e isoparafina reaccionantes en un proceso de al-
quilación. Estas y otras ventajas de esta invención serán des-
critas más completamente en la descripción detallada dada a
continuación.

20 El dibujo que acompaña a esta memoria presenta un dia-
grama esquemático de un método de puesta en práctica del pro-
cedimiento de esta invención.

25 Los hidrocarburos refinados considerados para uso en
esta invención comprenden los productos refinados no aromáti-
cos procedentes de los procesos de extracción con disolvente.
Preferiblemente, los hidrocarburos refinados se encuentran en
el intervalo de ebullición de la gasolina comprendido entre
100 y 400°F (38 y 204°C) aproximadamente.

30 Son ejemplos de procesos de extracción con disolvente
que dan hidrocarburos refinados adecuados para uso en esta
invención los procedimientos en los que se emplea un disol-

416440

28 JUN 1972



1 vente selectivo para la absorción de un hidrocarburo aromá-
tico. Una mezcla de hidrocarburos, tal como el efluente de
un reformador catalítico, conteniendo hidrocarburos parafíni-
cos y aromáticos, se pone en contacto con un disolvente se-
5 lectivo para la absorción de hidrocarburos aromáticos en una
zona de contacto. Los hidrocarburos aromáticos se disuelven
en la fase disolvente y los hidrocarburos no aromáticos se
separan en una fase de producto refinado. La fase de produc-
to refinado se separa de la fase de disolvente por técnicas
10 de separación de líquido-líquido y los hidrocarburos aromá-
ticos son recuperados del disolvente por medios tales como la
evaporación. Se conocen muchos disolventes selectivos para la
absorción de hidrocarburos aromáticos de las mezclas de hi-
drocarburos. Como ejemplos de estos disolventes selectivos
15 citaremos el sulfolano, dietilenglicol y trietilenglicol. Es-
tos procesos de extracción con disolvente son muy conocidos
en la técnica anterior y no es necesario describirlos mejor
aquí.

20 La fase de producto refinado recuperada del proceso de
extracción con disolvente comprende una gran proporción de
hidrocarburos parafínicos. Esta fase de producto refinado
tiene un número de octanos extraordinariamente bajo. A título
de ejemplo, un efluente del reformador catalítico que hierve
25 en el intervalo comprendido aproximadamente entre 264° y
338°F (129 y 170°C) fue extraído con trietilenglicol para se-
parar los hidrocarburos aromáticos. La fase de producto refi-
nado procedente del proceso de extracción con disolvente,
constituída fundamentalmente por hidrocarburos parafínicos
que hierven en el intervalo de 264 a 338°F (129 a 170°C) tiene
30 un número teórico clasificado de octanos de 17,0. Esta fase de

416440

28



1 producto refinado no es adecuada para su mezcla con el depó-
sito de gasolina de refinería ya que reduce el número de oc-
tanos de toda la mezcla. Sin embargo, en el pasado, con fre-
cuencia ha sido necesario mezclar estas corrientes de produc-
5 to refinado con el depósito de gasolina de refinería para po-
der utilizarlas de alguna forma.

De acuerdo con esta invención, esta corriente de pro-
ducto refinado se divide en dos partes. La primera parte se
hidrocraquea y la segunda parte se craquea catalíticamente en
10 lecho fluido.

En la reacción de hidrocraqueo, el producto refinado
se convierte en una fracción de hidrocarburos ligeros, una
fracción de hidrocarburos C_4 , una fracción de nafta ligera
que hierve en un intervalo comprendido aproximadamente entre
15 el de los hidrocarburos C_5 y $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) y una fracción de
nafta pesada que hierve en un intervalo de 250 a $400^{\circ}F$ (121 a
 $204^{\circ}C$) aproximadamente. El intervalo de ebullición de la
fracción de nafta pesada será afectado por el intervalo de
ebullición de la corriente de producto refinado sometida a hi-
drocraqueo. La fracción de hidrocarburos C_4 recuperada de la
20 reacción de hidrocraqueo es rica en isobutano y está práctica-
mente exenta de hidrocarburos olefínicos. Esta fracción C_4 es
especialmente adecuada como materia prima de carga isoparafí-
nica a una reacción de alquilación donde las olefinas C_3-C_4
25 son alquiladas con isobutano. La fracción de nafta ligera tie-
ne un número de octanos teórico clasificado de 73 aproxima-
damente y es adecuada para mezclarla con el depósito de gasoli-
na de refinería. La fracción de nafta pesada hidrocraqueada
tiene un número de octanos teórico clasificado de 19 solamen-
30 te. Aunque esta fracción de nafta pesada hidrocraqueada puede

41644028



1 ser mezclada con el depósito de gasolina de refinería, es pre-
ferible someter esta fracción de nafta pesada hidrocraqueada
a un tratamiento adicional para mejorar su número de octanos.
5 La fracción de nafta pesada hidrocraqueada puede ser reforma-
da catalíticamente y el producto reformado puede ser sometido
a extracción con disolvente para recuperar los productos aro-
máticos que contiene y el producto refinado de la extracción
con disolvente puede ser devuelto a los procesos de hidrocra-
queo y de craqueo catalítico fluido para su nueva conversión.
10 La fracción de nafta pesada hidrocraqueada también puede ser
reciclada hasta extinción al proceso de hidrocraqueo, convir-
tiéndola así en nafta ligera, hidrocarburos C_4 e hidrocarburo-
ros ligeros.

15 La conversión del producto refinado en la reacción de
hidrocraqueo depende de la severidad empleada en la reacción.
Cuanto mayor es la severidad, mayor es la proporción de pro-
ducto refinado convertida en productos más ligeros. El pro-
ducto refinado puede ser cargado al proceso de hidrocraqueo
20 junto con otras materias primas de carga de hidrocraqueo y
la severidad de la reacción puede ser ajustada dentro de
ciertos límites para conseguir en conjunto la máxima propor-
ción posible de productos interesantes. Sin embargo, para ma-
yor sencillez, se describirá aquí una reacción de hidrocra-
queo como si solamente se cargara en la misma el producto re-
25 finado. La presencia de otras materias primas de carga en la
reacción de hidrocraqueo no afecta sustancialmente a la con-
versión de producto refinado siempre que las condiciones de
reacción se mantengan dentro de los límites deseados.

30 La reacción de hidrocraqueo puede tener lugar en una
o en varias zonas de reacción y puede ir precedida o seguida

416440



1 de reacciones de tratamiento con agua para eliminar los conta-
minantes como el azufre, nitrógeno y los metales de la mate-
ria prima de carga. Estas reacciones de tratamiento con agua
para separar los contaminantes son realizadas generalmente
5 en condiciones más suaves que las empleadas en la reacción
de hidrocrqueo y la conversión de hidrocarburos en fraccio-
nes de punto de ebullición más bajo es generalmente muy peque-
ña. Por lo tanto, estos procesos de tratamiento con agua, aun-
que pueden encontrarse en la configuración del procedimiento,
10 no afectan sustancialmente a la conversión del producto refi-
nado en productos interesantes y no es necesario describir
aquí con más detalle estos procesos.

En la reacción de hidrocrqueo, la temperatura se man-
tiene generalmente entre 600 y 850°F (316 y 454°C) y se em-
15 plea una presión relativa comprendida entre unos 200 y 10.000
psig (14 y 710 kg/cm²). La velocidad espacial líquida horaria
está comprendida aproximadamente entre 0,2 y 10 volúmenes de
aceite por volumen de catalizador y por hora y el caudal de
hidrógeno es entre 1000 y 50.000 pies cúbicos standard (28 y
20 1415 m³) de hidrógeno por barril de carga hidrocarbonada,
aproximadamente. De preferencia, la presión está comprendida
entre unas 500 y 3000 psig (35 y 211 kg/cm² relativos), la
velocidad espacial es de 0,5 a 2 aproximadamente y el caudal
de hidrógeno es de unos 3000 a 15.000 SCF (84 a 424 m³) por ba-
25 rril. El intervalo de temperaturas preferido variará algo con
el tipo de catalizador empleado; sin embargo, pueden utilizar-
se ventajosamente unas temperaturas del orden de unos 625 a
750°F (329 a 399°C).

30 El catalizador de la zona de hidrocrqueo puede ser
cualquier catalizador de hidrocrqueo convencional que bajo

416440

28



1 las condiciones que prevalecen en dicha zona hidrocraquee
al producto refinado para dar una fracción de nafta ligera
que hierve en el intervalo de C_5 a $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) y una frac-
5 ción de butano que comprende una importante proporción de
isobutano. Estos catalizadores de hidrocraqueo comprenden un
componente de hidrogenación y un componente de craqueo.

Los componentes de hidrogenación adecuados pueden ser
seleccionados entre los metales del Grupo VIII, sus compues-
tos y sus mezclas. Adicionalmente, los componentes de hidro-
10 genación adecuados pueden ser seleccionados entre los metales
del Grupo VIII, sus compuestos y mezclas de los mismos en
combinación con metales del Grupo VI, sus compuestos y sus
mezclas. Los metales del Grupo VIII del sistema periódico y
sus compuestos que son útiles como componentes de hidrogena-
15 ción incluyen el níquel, el cobalto, el platino, el paladio
y los compuestos de ellos. Los metales del grupo VI del sis-
tema periódico y sus compuestos que son componentes adecuados
de hidrogenación incluyen el molibdeno, el wolframio, el cro-
mo y sus compuestos.

20 El componente de craqueo del catalizador de hidrocra-
queo es preferiblemente un componente sólido y ácido con una
gran actividad de craqueo. Los componentes de craqueo adecua-
dos son sílice-alúmina, sílice-alúmina-zirconia, sílice-
alúmina-titania, arcillas tratadas al ácido y tamices mole-
25 culares zeolíticos. Un componente de craqueo eficaz está
constituído por una mezcla de una zeolita de sílice-alúmina
cristalina, modificada y por lo menos un óxido inorgánico
amorfo, estando presente la zeolita modificada en una propor-
30 ción comprendida aproximadamente entre 15 y 60 % del peso del
componente de craqueo. Los óxidos inorgánicos amorfos ade-

416440

28



1 cuadros son los que presentan actividad de craqueo como sílice,
alúmina, magnesia, zirconia, titania y berilia, que pueden ha-
ber sido tratados con un agente ácido como ácido clorhídrico
para comunicarles actividad de craqueo. La porción de zeolita
5 modificada del catalizador de craqueo puede ser del tipo X o
Y, con aperturas de poro uniformes de unos 4 a 10 Å y con una
relación de sílice-alúmina de 2,5 a 10 aproximadamente. Pre-
feriblemente la zeolita modificada se encuentra en la forma
hidrógeno o en una forma metálica divalente, habiéndose sepa-
10 rado de la misma la mayor parte de los cationes metálicos mo-
novalentes por intercambio de ión. Los cationes metálicos mo-
novalentes como el de sodio pueden encontrarse en la zeolita
modificada en proporciones de hasta el 4 % aproximadamente;
sin embargo, es preferible que la concentración de catión me-
15 tállico monovalente sea inferior al 1 % aproximadamente.

Los catalizadores de hidrocraqueo comprenden un com-
ponente de hidrogenación soportado sobre un componente de
craqueo. El componente de hidrogenación puede ser combinado
con el componente de craqueo por métodos muy conocidos en la
20 técnica, tales como impregnación, co-gelificación o una com-
binación de estos procedimientos. Cuando el componente de hi-
drogenación del catalizador de hidrocraqueo es un metal no-
ble, como platino y paladio, debe encontrarse en una propor-
ción comprendida aproximadamente entre 0,2 y 5,0 % en peso,
25 calculado sobre la combinación catalítica total. Preferible-
mente, el metal noble se encuentra en una proporción compren-
dida entre 0,5 y 2 %. Cuando el componente de hidrogenación
comprende otros miembros del Grupo VIII como níquel y cobalto
en combinación con metales del Grupo VI, los metales del Gru-
30 po VIII deben encontrarse en una proporción comprendida apro-

416440⁸



1 ximadamente entre 2 y 10 % y los metales del Grupo VI en una
proporción comprendida aproximadamente entre 5 y 30 % del pe-
so total de la combinación catalítica.

5 Un catalizador de hidrocraqueo específico adecuado pa-
ra uso en este procedimiento es el que contiene alrededor de
0,75 % en peso de paladio sobre un soporte formado por alre-
dedor de 22 % de zeolita Y modificada, 58 % de sílice y 20 %
de alúmina. Otro catalizador de hidrocraqueo adecuado es el
10 que contiene alrededor de 6 % de níquel y 20 % de wolframio
sobre un soporte formado por alrededor de 22 % de zeolita Y
modificada, 58 % de sílice y 20 % de alúmina. Cuando se em-
plea en forma de sulfuro, el catalizador puede ser convertido
en sulfuro por métodos muy bien conocidos en la técnica, por
ejemplo sometiéndolo a una temperatura comprendida entre unos
15 400 y 600°F (204 y 316°C) mientras se pone en contacto con
un agente sulfurante, por ejemplo hidrógeno conteniendo 10-
20 % de sulfuro de hidrógeno o una mezcla de disulfuro de
carbono-aceite.

20 La relación de hidrógeno a producto refinado en la zo-
na de hidrocraqueo puede estar comprendida entre 1000 y
50.000 SCF (28 y 1415 m³) de hidrógeno por barril de produc-
to refinado. Preferiblemente, la relación de hidrógeno a hi-
drocarburo es del orden de unos 3000 a 15.000 CF (84 a 424
25 m³) por barril. El hidrógeno empleado en el proceso de hidro-
craqueo no tiene que ser necesariamente puro. El contenido
de hidrógeno en el gas de hidrogenación debe ser por lo menos
alrededor del 60 % y preferiblemente el 75 % en volumen. El
hidrógeno procedente de las fuentes normales de una refine-
ría, como el hidrógeno que se obtiene como subproducto en el
30 aparato de reformado catalítico, es adecuado para uso en es-



416440

1 te proceso de hidrocraqueo.

5 La porción restante de la corriente de producto refi-
nado se carga en una reacción de craqueo catalítico en le-
cho fluído, en condiciones que producen una fracción de naf-
ta ligera craqueada en lecho fluído que hierve en el inter-
valo de C_5 a $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) y una corriente de C_3-C_4 rica en
propileno y butilenos. El producto refinado puede ser carga-
do en la zona de reacción de craqueo catalítico fluído sólo
o en combinación con otras materias primas de carga de cra-
10 queo catalítico fluído. Solamente es necesario que las con-
diciones de craqueo sean de severidad suficiente para craquear
la materia prima de carga refinada de esta invención en los
productos deseados. Los procesos de craqueo catalítico fluí-
do son muy conocidos en la técnica anterior y no es neces-
15 rio dar aquí una descripción detallada de las configuraciones
del proceso.

20 Los catalizadores adecuados para uso en el proceso de
craqueo catalítico fluído son catalizadores de craqueo sólidos,
ácidos, con una gran actividad de craqueo de los hidro-
carburos de peso molecular más alto a hidrocarburos de peso
molecular más bajo.

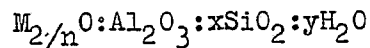
25 Un catalizador de craqueo especialmente útil para con-
vertir los hidrocarburos de la nafta comprende un óxido metá-
lico activo, como el ilustrado por un gel de sílice-alúmina
y arcilla, y un alúmino-silicato cristalino de poro grande,
habitualmente denominado zeolita. La zeolita empleada como
catalizador de craqueo aquí posee una estructura tridimensio-
nal rígida ordenada con un diámetro de poro uniforme dentro
del intervalo de unos 5 a 15 Å. Este catalizador de craqueo
30 puede estar constituido por alrededor de 1 a 25 % en peso de

416440

28



1 zeolita, alrededor de 10 a 50 % en peso de alúmina y el res-
to de sílice. En general, el catalizador zeolítico que forma
5 el componente de gran actividad del catalizador es un alúmino-
silicato cristalino de metal alcalino que ha sido tratado pa-
ra sustituir la totalidad o por lo menos una gran proporción
de los iones metálicos alcalinos originales por otros catio-
nes como hidrógeno y/o un metal o una combinación de metales
como bario, calcio, magnesio, manganeso o metales de las tie-
rras raras como cerio, lantano, neodimio, praseodimio, sama-
rio e itrio. Las zeolitas antes consideradas pueden ser re-
10 presentadas por la fórmula:



donde M representa hidrógeno o un metal, n es su valencia
15 x tiene un valor que oscila entre 2 y 10 e y oscila entre 0
y 10. La zeolita limpia preferida es la representada por la
zeolita X y la zeolita Y donde M está seleccionado entre el
grupo formado por hidrógeno, calcio, manganeso y metales de
las tierras raras y donde el contenido en zeolita del catali-
zador limpio varía aproximadamente entre 5 y 20 % en peso.
20 Preferiblemente, el catalizador en equilibrio, constituido
por catalizador limpio y regenerado, en la zona de craqueo
fluido contiene menos del 5 % en peso de zeolita, aproxima-
damente. El carbono depositado sobre este catalizador en equi-
librio es preferiblemente inferior a alrededor del 0,3 % del
25 peso del catalizador.

Las condiciones dentro de la zona de reacción de cra-
queo catalítico fluido deben mantenerse de forma que el pro-
ducto refinado se escinda en los productos deseados. Pueden
emplearse temperaturas comprendidas aproximadamente entre
30 920 y 1050°F (493 y 566°C). Pueden emplearse unas relacio-

416440

28



1 nes ponderales de catalizador a aceite comprendidas aproxi-
madamente entre 5:1 y 15:1 y normalmente se ajustan, junto
con la temperatura de precalefacción de la materia prima de
carga, para controlar la temperatura de la zona de reacción.
5 Una velocidad espacial horaria ponderal, definida como libras
(kg) de aceite por hora y por libra (kg) de catalizador, com-
prendida aproximadamente entre 10 y 100 es adecuada para uso
en esta invención.

10 En la reacción de craqueo catalítico fluido se ha en-
contrado que el rendimiento de productos deseables que com-
prenden nafta ligera e hidrocarburos C_3-C_4 puede ser aumenta-
do empleando un periodo relativamente corto de buen contacto
entre el producto refinado y el catalizador de craqueo. Una
15 configuración de la zona de reacción que provoque el contac-
to deseado entre el hidrocarburo y el catalizador comprende
una vasija de reacción situada junto a una zona de regenera-
ción y un conducto elevador y sobre ellos. La carga hidrocar-
bonada entra cerca del fondo del conducto elevador y el ca-
talizador regenerado caliente es admitido cerca del fondo
20 del elevador donde se mezclan el hidrocarburo y el cataliza-
dor. El hidrocarburo vaporizado y el catalizador ascienden a
través del conducto elevador y descargan en la vasija de
reacción donde el hidrocarburo se separa del catalizador. El
catalizador se saca por el fondo de la vasija de reacción y
25 pasa a una zona de regeneración donde el coque que contiene
el catalizador es quemado con aire. Desde la zona de regene-
ración el catalizador regenerado es devuelto al conducto ele-
vador para ponerlo en contacto con una materia prima de car-
ga hidrocarbonada adicional. En la vasija de reacción, los
30 vapores hidrocarbonados separados del catalizador se recupe-

28



416440

1 ran por la parte superior y se pasan a una zona de separa-
ción donde los vapores hidrocarbonados se separan en los com-
ponentes deseados. En esta configuración de zona de reacción,
5 puede emplearse uno o varios conductos elevadores. Por ejem-
plo, en la solicitud de patente estadounidense copendiente
nº , presentada el se des-
cribe un proceso de craqueo catalítico fluido que emplea dos
conductos elevadores, uno para una alimentación limpia de
gas-oil y otro para gas-oil reciclado pesado. Empleando una
10 multiplicidad de conductos elevadores, las condiciones de
reacción pueden ser ajustadas para cada carga de la zona de
reacción con objeto de obtener las condiciones de craqueo
más eficientes. En este tipo de configuración de zona de
reacción, el producto refinado puede ser cargado en un con-
ducto elevador junto con otras materias primas de carga al
15 proceso de craqueo catalítico fluido o puede ser cargado en
un conducto elevador independiente. Solamente es necesario
que las condiciones de reacción en el elevador se mantengan
de forma que el producto refinado sea craqueado en los pro-
ductos deseados.

20 Cuando se emplea una configuración de zona de reac-
ción que utiliza un conducto elevador o una multiplicidad de
conductos elevadores, las condiciones de operación adecuadas
para craquear el producto refinado comprenden una temperatura
25 en el elevador de unos 900 a unos 1050°F (482 a 566°C) y una
relación ponderal de catalizador a aceite comprendida aproxi-
madamente entre 5/1 y 15/1. El tiempo de permanencia del pro-
ducto refinado en el elevador puede ser de unos 2 a unos 6 se-
gundos y la velocidad media, que debe ser suficiente para ele-
30

416440



1 var el catalizador a través del elevador, puede oscilar apro-
ximadamente entre 15 y 60 pies/segundo (4,6 y 18,3 m/segun-
do). El vapor refinado y el catalizador descargan del eleva-
dor en la vasija de reacción donde el vapor se separa del ca-
5 talizador. En la vasija de reacción puede mantenerse un con-
tacto adicional entre el catalizador y el vapor. Las condicio-
nes de operación adecuadas dentro de la vasija de reacción
comprenden unas temperaturas del orden de unos 920 a 1080^oF
(493 a 582^oC), unas velocidades del vapor del orden de 1 a
10 3 pies/segundo (0,3 a 0,9 m/segundo) y unas velocidades espa-
ciales horarias ponderales del orden de 2 a 100 libras (kg)
de aceite por hora y por libra (kg) de catalizador. El vapor
hidrocarbonado craqueado recuperado de la zona de reacción
se separa en fracciones de productos que comprenden una frac-
15 ción de nafta ligera que hierve en el intervalo de C₅ a
250^oF (121^oC) y una fracción C₃-C₄ que es rica en propileno
y butileno.

De acuerdo con el método de esta invención, la co-
rriente de producto refinado es dividida, hidrocraqueando
20 una parte y craqueando catalíticamente en lecho fluído la
otra parte. En la reacción de hidrocraqueo y en la reacción
de craqueo catalítico fluído se producen fracciones de nafta
ligera que hierven en el intervalo de C₅ a 250^oF (121^oC)
aproximadamente y con un índice de octano alto adecuado para
25 mezclarlas con un depósito de gasolina de refinería. De la
reacción de hidrocraqueo se obtiene una corriente C₄ rica en
isobutano y de la reacción de craqueo catalítico fluído se
obtiene una corriente C₃-C₄ rica en propileno y butileno. Es-
tas corrientes son materias primas de carga adecuadas para
30 una reacción de alquilación donde el isobutano es alquilado



416440

1 con el propileno y el butileno para dar un alquilato de alto
octano adecuado para uso como producto de gasolina. Ajustando
la severidad de las operaciones en la reacción de hidrocra-
queo y en la reacción de craqueo catalítico fluido y ajustan-
5 do la proporción de producto refinado cargado a cada una de
las reacciones, el rendimiento de isobutano de la reacción de
hidrocraqueo y el rendimiento de propileno, butileno e iso-
butano de la reacción de craqueo catalítico fluido pueden ser
equilibrados de manera que el isobutano, el propileno y el
10 butileno cargados a la reacción de alquilación se encuentren
en balance estequiométrico.

La reacción de alquilación considerada en este inven-
to puede ser cualquier reacción de alquilación adecuada para
la alquilación de isobutano con propileno y butilenos, como,
15 por ejemplo, alquilación con ácido sulfúrico y alquilación
con ácido fluorhídrico. Estos procesos de alquilación son co-
nocidos en la técnica anterior y no es necesario describirlos
aquí con más detalle.

En la reacción de hidrocraqueo, los productos deseados
20 son una fracción de nafta ligera y una fracción C_4 y en la
reacción del proceso de craqueo catalítico fluido los pro-
ductos deseados son una fracción de nafta ligera y una frac-
ción C_3-C_4 . Sin embargo, en ambas reacciones de craqueo, ade-
más de los productos deseados, parte del producto refinado
25 es craqueado a hidrocarburos que hierven a una temperatura
más baja que los productos deseados y parte del producto re-
finado es recuperado como nafta pesada que hierve por encima
del punto de ebullición de la nafta ligera deseada. Las co-
rrientes de nafta pesada recuperadas de la reacción de hi-
drocraqueo y de la reacción de craqueo catalítico fluido,
30

416440

28



1 aunque hierven en el intervalo de la gasolina, presentan un
número de octanos bajo y son indeseables para mezclarlas con
el depósito de gasolina de refinería. Por lo tanto, se consi-
dera dentro de esta invención el que estas corrientes de
5 nafta pesada sean convertidas en las naftas ligeras, isobuta-
no, propileno y butilenos deseados.

La nafta pesada procedente del proceso de hidrocraqueo
que hierve desde unos 250°F (121°C) hasta el punto final del
producto refinado, puede ser reciclada a la zona de reacción
10 de hidrocraqueo para su conversión en nafta ligera e isobuta-
no. Alternativamente, la nafta pesada hidrocraqueada puede
ser cargada a una unidad de reformado catalítico donde las
parafinas cíclicas son convertidas en hidrocarburos aromáti-
cos.

15 En el proceso de craqueo catalítico fluido, la frac-
ción de nafta pesada que hierve entre unos 250°F (121°C) y el
punto final del producto refinado puede ser reciclada hasta
extinción a la zona de reacción de craqueo catalítico fluido
o, alternativamente, puede ser cargada en una zona de refor-
20 mado catalítico. Cuando una o más de las corrientes de nafta
pesada procedentes del proceso de hidrocraqueo o del proceso
de craqueo catalítico fluido es devuelta a un proceso de re-
formado catalítico, es conveniente que el efluente del apara-
to de reformado sea extraído con disolvente para la recupe-
25 ración de los productos aromáticos y que el producto refina-
do parafínico de la extracción con disolvente sea empleado
como carga refinada al proceso de esta invención.

El método de esta invención será mejor comprendido
refiriéndonos al dibujo que acompaña a esta memoria que es
30 una ilustración esquemática de un grupo de zonas de proceso



416440 28 JUN 1959

1 relacionadas entre sí y de las trayectorias de flujo adecua-
das para uso en la puesta en práctica de esta invención. Pa-
ra mayor claridad, se han omitido del dibujo diversas piezas
5 del equipo convencional como calentadores, bombas, instrumen-
tación, válvulas, etc. Este equipo convencional y su situa-
ción y uso resultarán evidentes para los expertos en la téc-
nica. El dibujo y la descripción detallada que sigue están
destinados a ilustrar esta invención solamente y no deben ser
interpretados como una limitación del alcance de la misma que
10 es establecido en las reivindicaciones.

Refiriéndonos ahora al dibujo, una corriente de hidro-
carburos que comprende hidrocarburos aromáticos e hidrocar-
buros parafínicos que hierven en el intervalo de C_5 a $450^{\circ}F$
($232^{\circ}C$) aproximadamente y preferiblemente en el intervalo de
15 200 a $400^{\circ}F$ (93 a $204^{\circ}C$) aproximadamente, se carga por el
conducto 1 en una zona de extracción con disolvente 2 donde
los hidrocarburos aromáticos se separan de los hidrocarburos
no aromáticos. Desde la zona de extracción con disolvente 2
los hidrocarburos aromáticos, adecuados para uso como produc-
tos químicos o como materias primas de mezcla en el depósito
20 de gasolina de refinería, son sacados por el conducto 3. Una
corriente de producto refinado que comprende hidrocarburos
parafínicos y contiene menos de alrededor del 5 % de hidro-
carburos aromáticos se saca de la zona de extracción de di-
solvente 2 por el conducto 4. Desde el conducto 4 una prime-
ra parte de la corriente de producto refinado pasa por el
conducto 5 a la zona de hidrocraqueo 6 y una segunda parte
de la corriente de producto refinado pasa por el conducto 7
25 a la zona de craqueo catalítico fluido 8.

30 En la zona de hidrocraqueo 6, la primera parte de

- 21 -
416440 28



1 producto refinado es hidrocraqueada a una temperatura de unos
700°F (371°C), una presión de unas 1500 psig (105 kg/cm² re-
lativos), una velocidad espacial horaria del líquido de 1,0
5 (198 m³) de hidrógeno por barril de producto refinado. La
reacción de hidrocraqueo tiene lugar en presencia de un cata-
lizador de hidrocraqueo que comprende alrededor del 6 % en
peso de níquel y 20 % en peso de wolframio, en forma de sul-
furos, soportado sobre una base formada por alrededor de
10 22 % en peso de zeolita Y modificada, 58 % de sílice y 20 %
de alúmina. Por el conducto 9 se introduce hidrógeno limpio
en la zona de hidrocraqueo 6. De esta última se saca por el
conducto 30 una corriente de hidrocarburos ligeros que com-
prende hidrógeno y desde metano a propano. Una corriente de
15 butano que contiene alrededor de 67,2 % de isobutano y está
prácticamente exenta de butileno y equivalente a alrededor
del 6,4 % de la primera parte de producto refinado cargada
a la zona de hidrocraqueo 6 es recuperada por el conducto 10
y pasada como carga reaccionante a una zona de alquilación
20 11. Una fracción de nafta ligera hidrocraqueada, que hierve
en el intervalo de C₅ a 250°F (121°C) y que representa alre-
dedor del 17,6 % de la primera carga de producto refinado,
es recuperada de la zona de hidrocraqueo 6 y pasada por el
conducto 12 hasta el depósito de gasolina de refinería, no
25 mostrado. Una fracción de nafta pesada hidrocraqueada, que
hierve por encima de 250°F (121°C) y representa alrededor
del 70 % de la primera parte de producto refinado, es recu-
perada de la zona de hidrocraqueo 6 y pasada por el conducto
30 13 a una zona de reformado catalítico 14. Alternativamente,
la fracción de nafta pesada hidrocraqueada puede ser reci-



416440 28 JUN 1978

1 clada hasta extinción dentro de la zona de hidrocrqueo 6
por el conducto 15. Asimismo, en la zona de hidrocrqueo 6
puede cargarse por el conducto 16 una alimentación limpia,
como gas-oil, además del producto refinado de esta invención.
5 En este caso, cuando la fracción de nafta pesada hidrocrqueada
es reciclada o cuando la alimentación limpia que se agrega
al producto refinado se carga en la zona de hidrocrqueo,
aumentan el volumen de nafta ligera producida y de butano
producido. Cuando se introduce en la zona de hidrocrqueo 6
10 una alimentación de gas-oil, puede recuperarse por el con-
ducto 17 una corriente de hidrocarburos destilados que hierven
dentro del intervalo de ebullición de la querosina, pasándolos
a una zona de almacenamiento no mostrada.

15 En la zona de craqueo catalítico fluido 8, la segunda
parte de producto refinado procedente del conducto 7 es cra-
queada en presencia de un catalizador sintético de craqueo,
bajo condiciones de craqueo que incluyen una temperatura de
la zona de reacción de unos 920°F (493°C), a una relación ponderal
20 de catalizador a aceite de 5,6:1 aproximadamente, una
velocidad del vapor de unos 40 pies (12,2 m) por segundo en
el conducto elevador de alimentación limpia y una velocidad
espacial horaria ponderal de unas 69,5 libras (kg) de aceite
por hora y por libra (kg) de catalizador en el conducto ele-
vador. En la vasija de reacción, los vapores hidrocarbonados
25 craqueados se desprenden del catalizador y son posteriormente
separados en fracciones de componentes.

30 De la zona de craqueo catalítico fluido 8 se saca por
el conducto 18 una corriente de gas seco que comprende hi-
drógeno e hidrocarburos hasta C₂. Esta corriente gaseosa seca
es equivalente a alrededor del 1,6 % en peso de la parte de

416440

28



1 producto refinado cargada en la zona de craqueo catalítico
fluído. De la zona de craqueo catalítico fluído 8 se recupera
por el conducto 19 una fracción C_3-C_4 que se pasa a la zona
de alquilación 11. La corriente C_3-C_4 es equivalente a alre-
5 dedor del 21,5 % en peso de la segunda parte de producto re-
finado y comprende propileno, butileno e isobutano. La rela-
ción molar de isobutano a olefinas en la corriente C_3-C_4 es
inferior a las necesidades estequiométricas de una materia
prima de carga para la zona de alquilación. Sin embargo, el
10 contenido en isobutano de la corriente C_4 recuperada por el
conducto 10 de la zona de hidrocraqueo 6 es suficiente para
proporcionar el isobutano adicional necesario para obtener
un balance estequiométrico de isobutano a olefinas en la zo-
na de alquilación 11. En esta última, el isobutano contenido
15 en la corriente C_4 procedente de la zona de hidrocraqueo y
en la corriente C_3-C_4 procedente de la zona de craqueo cata-
lítico fluído 8 se hace reaccionar en presencia de cataliza-
dores de alquilación con ácido sulfúrico, a una concentra-
ción del 93 % aproximadamente y a una temperatura de unos
20 46°F (6°C). De la zona de alquilación 11 se recupera por el
conducto 20 un producto hidrocarbonado alquilado que compren-
de hidrocarburos C_7-C_8 , en cantidad equivalente a alrededor
del 11,8 % en volumen de la corriente de producto refinado
recuperada de la zona de extracción con disolvente 2. Estos
25 hidrocarburos alquilados tienen un número de octanos alto y
son pasados por el conducto 20 al depósito de gasolina de
refinería.

De la zona de craqueo catalítico fluído 8 se recupera
por el conducto 21 una fracción de nafta ligera que hierve
30 en el intervalo de C_5 a 250°F (121°C), equivalente a alrede-

416440²⁸



1 dor del 20,3 % en peso de la segunda parte de producto refi-
nado. Esta fracción de nafta ligera craqueada tiene un alto
número de octanos y es un componente adecuado de la gasolina.
La fracción de nafta ligera craqueada se pasa por el conducto
5 21 al depósito de gasolina de refinería.

De la zona de craqueo fluído 8 se recupera por el con-
ducto 22 una fracción de nafta pesada craqueada, equivalente
a alrededor del 55 % en peso de la segunda parte de producto
refinado. Esta nafta pesada craqueada tiene un número de oc-
tanos relativamente bajo y no es adecuada para mezclar con el
10 depósito de gasolina de refinería. La fracción de nafta pesa-
da craqueada se pasa por el conducto 22 a una zona de reforma-
do catalítico 14.

15 En la zona de reformado catalítico 14, la fracción de
nafta pesada hidrocraqueada procedente del conducto 13 y la
fracción de nafta pesada craqueada del conducto 22 se hacen
reaccionar en presencia de un catalizador de reformado que
comprende alrededor de 0,3 % de platino y alrededor de 0,6 %
de cloro sobre una base de alúmina, a una temperatura de unos
20 920°F (493°C), para convertir una porción importante de los
hidrocarburos nafténicos contenidos en las corrientes de
nafta pesada en hidrocarburos aromáticos. De la zona de re-
formado catalítico 14 se recupera una corriente de hidrógeno
25 por el conducto 23 para ser usada en los procesos de la refi-
nería que requieren hidrógeno, tal como la zona de hidrocra-
queo 6. De la zona de reformado catalítico 14 se recupera por
el conducto 24 una corriente de hidrocarburos ligeros que com-
prende hidrocarburos C₁ a C₄ y se pasa a otra etapa de trans-
formación, no mostrada. Una fracción que hierve en el inter-
30 valo de la gasolina, que comprende hidrocarburos aromáticos

416440

28



1 e hidrocarburos parafínicos, se recupera de la zona de reformado catalítico 14 por el conducto 1 y se pasa a la unidad de extracción con disolvente 2 antes descrita. Para proporcionar producto refinado suficiente para continuar el proceso de esta invención, se carga una materia prima de carga de reformador que comprende hidrocarburos nafténicos y parafínicos como alimentación limpia a la zona de reformado catalítico 14 por el conducto 25.

10 Haciendo circular la fracción de nafta pesada hidro-craqueada y la fracción de nafta pesada craqueada a la zona de reformado catalítico 14, una parte sustancial del contenido en hidrocarburos nafténicos de estas naftas pesadas craqueadas se convierte en hidrocarburos aromáticos. Estos hidrocarburos aromáticos son posteriormente recuperados en la zona de extracción con disolvente 2 y los hidrocarburos no aromáticos son reciclados hasta extinción como componentes de la corriente de producto refinado de la zona de extracción con disolvente que se carga en la zona de hidrocrqueo 6 y en la zona de craqueo catalítico fluido 8. Los componentes reciclados de las corrientes de nafta pesada son craqueados en la zona de hidrocrqueo 6 y en la zona de craqueo catalítico fluido 8 en las fracciones C_3-C_4 y fracciones de nafta ligera deseadas, de punto de ebullición más bajo.

25 En la zona de craqueo catalítico fluido 8, en lugar de circular la fracción de nafta pesada craqueada a la zona de reformado catalítico 14 puede reciclarse esta nafta pesada craqueada hasta extinción a la zona de craqueo catalítico fluido por el conducto 26. Cuando la fracción de nafta pesada craqueada es reciclada de esta manera, el rendimiento de

30

416440

28



1 nafta ligera craqueada y de hidrocarburos C_3-C_4 , calculado sobre la segunda parte de producto refinado, es superior a los rendimientos de estos productos obtenidos como se ha descrito anteriormente.

5 En la zona de craqueo catalítico fluido 8 puede ser conveniente cargar un gas-oil de alimentación limpio además de la segunda parte del producto refinado. En este caso, el gas-oil es cargado por el conducto 27 a la zona de craqueo catalítico fluido 8 y por el conducto 28 se recupera un producto de gas-oil ciclado ligero adecuado como aceite para horno. 10 Además, por el conducto 29 se recupera de la zona de craqueo catalítico fluido una corriente residual adecuada para fuel-oil.

15 Siguiendo el procedimiento antes descrito, una corriente de producto refinado con un número de octanos extraordinariamente bajo se convierte en fracciones de nafta ligera que hierven en el intervalo de C_5 a $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) y en hidrocarburos alquilados con altos números de octano, adecuados para mezclarlos en el depósito de gasolina de refinería. Las ventajas de este procedimiento incluyen la eliminación de producto refinado de número de octanos extraordinariamente bajo del depósito de gasolina de refinería y la adición de naftas ligeras e hidrocarburos alquilados de alto octano al depósito de gasolina de refinería. Trabajando así, se aumenta el número de octanos del depósito de gasolina y se reducen las necesidades de mejoradores del índice de octano, como plomo-tetraetilo. 20 25

EJEMPLO 1

30 Un producto refinado de la unidad de extracción con disolventes se separa en dos partes, siendo hidrocraqueada

416440

28



1 la primera parte y siendo craqueada catalíticamente en lecho
fluído la segunda parte. La relación entre la porción hidro-
craqueada y la porción craqueada catalíticamente en lecho
5 reacción empleadas en este ejemplo, la producción de isobu-
tano, propileno y butilenos de la reacción de hidrocraqueo y
de la reacción de craqueo catalítico en lecho fluído se en-
cuentra en balance estequiométrico para cargar en una reac-
10 ción de alquilación. Con objeto de obtener la relación desea-
da de isobutano a propileno y butileno bajo las condiciones
de reacción empleadas en este ejemplo, se carga el 40 % del
producto refinado a la reacción de hidrocraqueo y el 60 % se
carga a la reacción de craqueo catalítico fluído.

15 En la reacción de hidrocraqueo, las condiciones de
reacción incluyen una temperatura de 700°F (371°C), una pre-
sión relativa de 1500 psig (105 kg/cm²), una velocidad espa-
cial horaria del líquido de 1,0 volúmenes de producto refina-
do por hora y por volumen de catalizador y un caudal de hi-
drógeno de 7000 SCF (198 m³) de hidrógeno por barril de pro-
20 ducto refinado. El catalizador de hidrocraqueo empleado com-
prende alrededor de 6 % de níquel y 20 % de wolframio, ambos
en forma de sulfuro, soportados sobre una base de craqueo
constituída por 22 % en peso de una zeolita de sílice-alúmi-
na del tipo Y, intercambiada con hidrógeno, 58 % en peso de
25 sílice amorfa y 20 % en peso de alúmina amorfa.

30 El reactor de craqueo catalítico fluído empleado para
la reacción de craqueo catalítico comprende un conducto ele-
vador y una vasija de reacción. El producto refinado se car-
ga en el extremo inferior del conducto elevador y se pone en
contacto con un catalizador de craqueo regenerado caliente

416440

28



1 constituído por zeolita mordenítica sintética. Los vapores de
aceite y el catalizador de craqueo ascienden por el conducto
elevator y son descargados en la vasija de reacción donde los
vapores de aceite se separan del catalizador de craqueo en
5 un lecho fluidificado. Las condiciones de reacción en el con-
ducto elevator comprenden una temperatura de 920°F (493°C),
una relación ponderal de catalizador a hidrocarburos de 5,6,
una velocidad del vapor en el conducto elevator de 40 pies
(12,2 m) por segundo y un tiempo de permanencia en el conduc-
10 to de 4 segundos. En la vasija de reacción, donde el cataliza-
dor se mantiene en un lecho fluidificado, los vapores hidro-
carbonados se desprenden del lecho de catalizador y se recu-
peran por la parte superior. Las condiciones de reacción en
la vasija comprenden una temperatura de 940°F (504°C), una
15 velocidad espacial horaria ponderal de 12,8 libras (kg) de
aceite por hora y por libra (kg) de catalizador y una presión
relativa de 23 psig (1,6 kg/cm²).

El producto refinado empleado en este ejemplo presen-
ta las siguientes propiedades:

20

Destilación ASTM:

P.E. inicial - 264°F (128,9°C)

5 % - 271 (132,8)

10 % - 272 (133,3)

50 % - 281 (138,3)

25

90 % - 305 (151,7)

95 % - 318 (158,9)

Punto final - 338 (170,0)

Densidad API - 63,4°

Indice de octano teórico - clasificado - 17,0

30

Indice de octano teórico más 3 cc de plomo-tetraetilo
- 55,0

28 JUN 1978

416440

1

Parafinas totales - 86,5 % en peso

Cicloparafinas - 10,3 % en peso

Aromáticos - 3,2 % en peso.

5

El efluente de la zona de hidrocraqueo es fraccionado en una fracción C_3 y más ligeros, una fracción de nafta ligera que hierve en el intervalo de C_5 a $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) y una fracción que hierve por encima de $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$).

10

La fracción de nafta ligera hidrocraqueada constituye un rendimiento del orden del 18,6 % en volumen calculado sobre la parte de producto refinado cargada a la reacción de hidrocraqueo. Esta nafta ligera hidrocraqueada es una materia prima para mezcla de gasolina de alto octano, con un índice de octano de 90, método teórico, más 3 cc de plomo-tetraetilo.

15

La nafta pesada hidrocraqueada que hierve por encima de $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) es recuperada con un rendimiento del 70 % aproximadamente, calculado sobre el producto refinado cargado a la zona de hidrocraqueo. La nafta pesada hidrocraqueada tiene un número de octanos bajo del orden de 19, teórico clasificado y alrededor de 54 cuando contiene 3 cc de plomo-tetraetilo por galón (3,78 l). La nafta pesada hidrocraqueada es adecuada como materia prima de carga del aparato de reformado catalítico.

20

25

La fracción C_4 recuperada de la reacción de hidrocraqueo es equivalente aproximadamente al 8,3 % en volumen de la porción de producto refinado cargada en dicha reacción. El isobutano constituye alrededor del 67,2 % de la corriente C_4 hidrocraqueada recuperada. La corriente C_4 hidrocraqueada está prácticamente exenta de butilenos y otras olefinas.

30

El efluente de la reacción de craqueo catalítico fluido es fraccionado en una fracción gaseosa seca que comprende

416440



1 desde hidrógeno hasta etano, una fracción C_3-C_4 , una fracción
de nafta ligera craqueada que hierve en el intervalo de C_5 a
250°F (121°C) y una fracción de nafta pesada que hierve por
encima de 250°F (121°C). Alrededor del 44 % en volumen del
5 producto refinado cargado a la reacción de craqueo catalítico
fluido es convertido en productos que hierven por debajo de
unos 250°F (121°C) en cada pasada por la zona de reacción. Al-
rededor del 1,6 % en peso del producto refinado es convertido
en coque en la zona de reacción.

10 La fracción craqueada C_3-C_4 tiene un volumen igual a
aproximadamente el 28,2 % del volumen de la porción de produc-
to refinado cargada a la zona de reacción de craqueo catalíti-
co fluido. La fracción C_3-C_4 craqueada comprende alrededor
de 23,2 % en volumen de propileno, 17,0 % en volumen de bu-
15 tileno y 35,5 % en volumen de isobutano. Esta fracción C_3-C_4
es adecuada como materia prima de carga para un proceso de
alquilación en el que el isobutano es alquilado con propileno
y butilenos para dar hidrocarburos alquilados C_7-C_8 con un
alto número de octano.

20 La fracción de nafta ligera craqueada, equivalente
aproximadamente al 21,7 % en volumen del producto refinado
cargado a la unidad de craqueo catalítico, es una materia
prima de mezcla de gasolina aceptable, con un número de octa-
no de 60, por el método teórico clasificado, y un índice de
25 octano de 80 cuando contiene 3 cc de plomo-tetraetilo.

La fracción de nafta pesada craqueada que hierve por
encima de 250°F (121°C) es equivalente a alrededor del 55,7 %
en volumen del producto refinado cargado a la zona de craqueo
catalítico. Esta nafta pesada craqueada tiene un número de
30 octano teórico clasificado bajo: 19 y 54 cuando contiene

416440

28



1 3 cc de plomo tetraetilo. La nafta pesada craqueada no es adecuada para la mezcla de gasolina pero es adecuada como materia prima de carga del aparato de reformado catalítico.

5 La fracción C_3-C_4 procedente de la zona de craqueo catalítico fluido y la fracción C_4 procedente de la zona de hidrocraqueo comprende propilenos, butilenos e isobutano. Bajo las condiciones de reacción empleadas en este experimento, el número de moles de propileno más butileno contenido en la fracción C_3-C_4 es igual al número de moles de isobutano contenido en la fracción C_3-C_4 y en la fracción C_4 hidrocraqueada cuando se carga en la zona de craqueo catalítico fluido alrededor del 60 % del producto refinado y en la zona de hidrocraqueo se carga alrededor del 40 % del producto refinado. Las fracciones C_3-C_4 craqueadas y la fracción C_4 hidrocraqueada pueden ser combinadas para proporcionar una materia prima de carga equilibrada para una zona de alquilación. Cuando esta fracción C_3-C_4 y esta fracción C_4 son combinadas y cargadas en una zona de alquilación, los hidrocarburos alquilados C_7-C_8 producidos presentan un número de octano alto y son adecuados para uso como gasolina. El rendimiento de hidrocarburos alquilados a partir del propileno, butileno e isobutano contenidos en la fracción C_3-C_4 craqueada y en la fracción C_4 hidrocraqueada asciende a aproximadamente el 11,8 % en volumen del producto refinado total cargado en este proceso.

25 Pueden introducirse muchas variaciones en el procedimiento de esta invención tal como se ha descrito aquí sin apartarse del espíritu y alcance de la misma. Todas estas variaciones están incluidas dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones del apéndice.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita

416440 28



1 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la manufactura de gasolina de alto octano a partir de un producto refinado de bajo octano, que consiste en:

a) hidrocraquear una primera parte del producto refinado para dar una fracción de nafta ligera hidrocraqueada y una fracción C_4 hidrocraqueada que contiene isobutano;

10 b) craquear catalíticamente en lecho fluido una segunda parte del producto refinado para dar una fracción de nafta ligera craqueada y una fracción C_3-C_4 craqueada que comprende propileno, butilenos e isobutano;

15 c) recuperar la fracción de nafta ligera hidrocraqueada y la fracción de nafta ligera craqueada como materias primas para la mezcla de gasolina y

d) cargar la fracción C_4 hidrocraqueada y la fracción C_3-C_4 craqueada en una zona de alquilación.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la fracción C_4 hidrocraqueada y la fracción C_3-C_4 craqueada se hacen reaccionar en la zona de alquilación bajo condiciones que producen hidrocarburos alquilados C_7-C_8 de alto octano, adecuados para uso como materias primas de la mezcla de gasolina.

25 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la relación entre producto refinado cargado al proceso de hidrocraqueo y producto refinado cargado al proceso de craqueo catalítico fluido es tal que la fracción C_4 hidrocraqueada y la fracción C_3-C_4 craqueada combinadas contienen isobutano y propileno y butilenos en proporciones prácticamente equimoleculares del primero a los dos últimos.

30

416440

28



1 4. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, donde el producto refinado hier-
ve en el intervalo de C_5 a $400^{\circ}F$ ($204^{\circ}C$) aproximadamente,
se recupera una fracción de nafta pesada hidrocraqueada
5 que hierve por encima de $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) de la reacción de
hidrocraqueo y se recupera una fracción de nafta pesada
craqueada que hierve por encima de $250^{\circ}F$ ($121^{\circ}C$) de la reac-
ción de craqueo catalítico fluido.

10 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4,
donde la fracción de nafta pesada hidrocraqueada y la frac-
ción de nafta pesada craqueada se hacen reaccionar en una
zona de reformado catalítico para dar una fracción de hi-
drocarburos reformados que hierve en el intervalo de C_5
15 a $400^{\circ}F$ ($204^{\circ}C$) aproximadamente y comprende hidrocarburos
aromáticos e hidrocarburos parafínicos, que es extraída con
disolvente para dar una fracción de hidrocarburos aromáti-
cos y una fracción de producto refinado que comprende hi-
drocarburos parafínicos que es empleada como materia prima
de carga a las reacciones de hidrocraqueo y craqueo catalí-
tico fluido.
20

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 4 ó
5, donde se carga una alimentación limpia además del produc-
to refinado en la zona de hidrocraqueo y donde se carga
una alimentación limpia además del producto refinado en la
zona de craqueo catalítico fluido.

30 7. Un procedimiento según la Reivindicación 4, don-
de la fracción de nafta pesada hidrocraqueada es reciclada
hasta extinción dentro de la zona de reacción de hidrocra-
queo y la fracción de nafta pesada craqueada es reciclada
hasta extinción a la zona de reacción de craqueo catalíti-

416440



1 co fluido.

5 8. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, donde el hidrocraqueo se reali-
za a una temperatura comprendida entre 600 y 850°F (316 y
454°C), a una presión comprendida entre unas 200 y 10.000
10 psig (14 y 71 kg/cm² relativos), una velocidad espacial ho-
raria del líquido entre 0,2 y 10 volúmenes aproximadamente
de aceite por volumen de catalizador y por hora y un cau-
dal de hidrógeno entre unos 100 y 50.000 SCF (28 y 1415 m³)
de hidrógeno por barril de carga hidrocarbonada.

15 9. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, donde el craqueo catalítico
fluido se realiza a una temperatura comprendida aproxima-
damente entre 920 y 1050°F (493 y 566°C), una relación pon-
deral de catalizador a aceite de 5:1 a 15:1 aproximadamente
y una velocidad espacial horaria ponderal de unas 10 a 100
partes en peso de aceite por parte en peso de catalizador
y por hora.

20 10. Se reivindica por último como objeto que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PRO-
CEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE GASOLINA DE ALTO OCTANO.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de treinta y cuatro
páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 28 de Junio 1.973

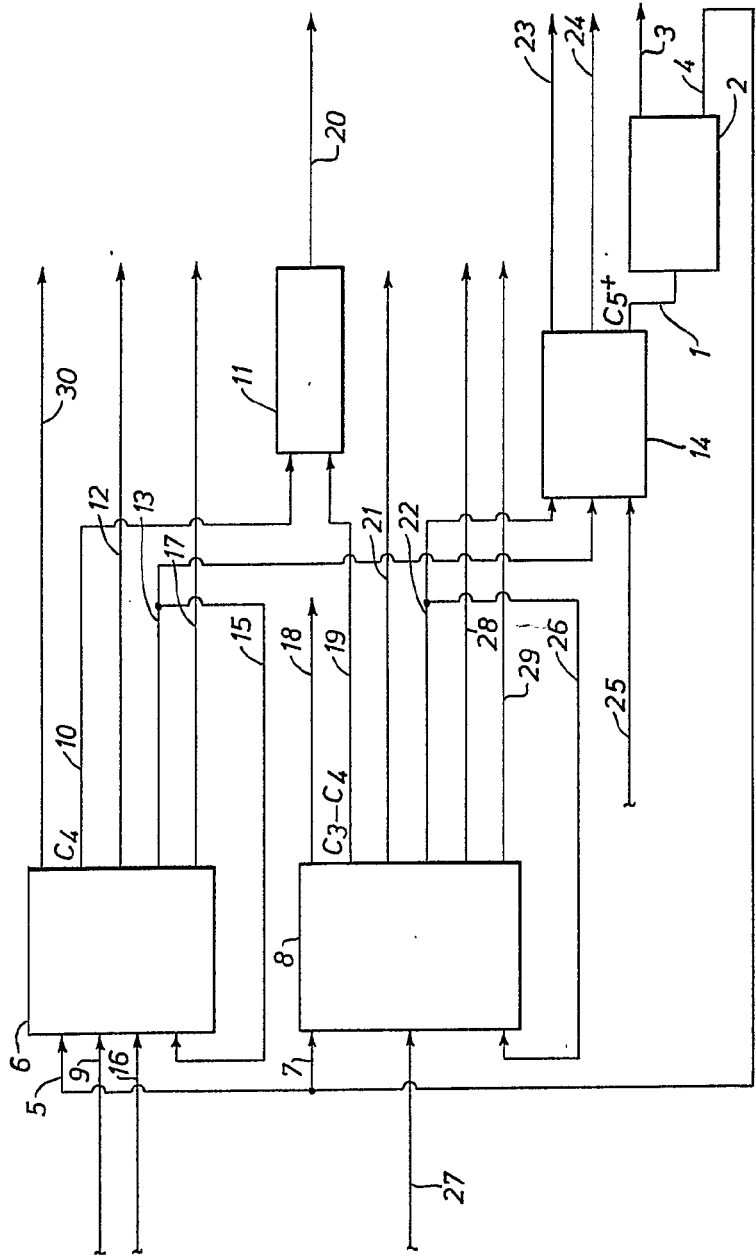
BERNARDO UNGRIA

P.P.

30

416440

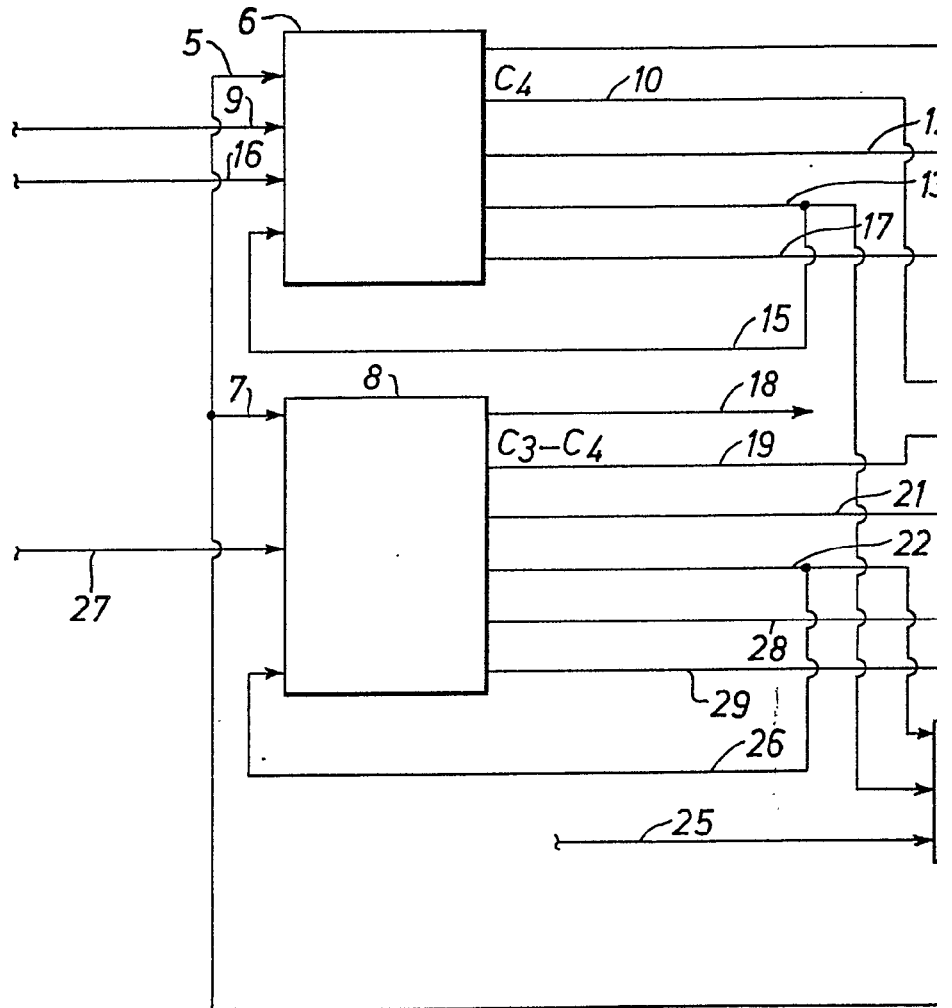
416440



ESCALA VARIABLE
 MADRID DE JUNIO DE 1967
 INVENTOR: [illegible]
 P. 1

170

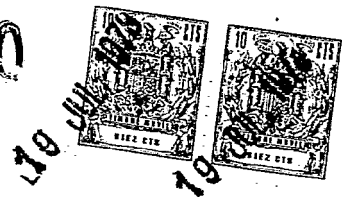
416440



416440

HOJA UNICA

416440



ESCALA VARIABLE
MADRID, 28 DE Junio DE 1923
SERRANO GARCIA
P. E.