

REF: D.72,071-1F.

41323

Int. Cl.²: C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, New

York 10017 - ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN METODO DE PRODUCCION DE HIDROCAR

BUROS LIGEROS.-

Prioridad: Patente n.º del

1- Esta invención se refiere a la producción de colas
ligeras. Más específicamente, se refiere a un procedimiento
para el tratamiento de la carga de alimentación hidrocarbo-
nada con objeto de convertirla en materia prima de carga pe-
5 troquímica y gasolina alquilada.

Como saben los expertos en esta técnica, existe una
creciente demanda de materias primas de carga para las opera-
ciones petroquímicas. En especial, cada vez adquiere mayor
interés la preparación de, por ejemplo, olefinas inferiores
10 o aromáticos (y, por lo tanto, la disponibilidad de fuentes
de materias primas que pueden ser convertidas en aquéllas).
Un producto petroquímico que es especialmente interesante es
el etileno; este material, se utiliza en una amplia variedad
de procesos.

15 De acuerdo con algunos de sus aspectos, el método de
esta invención consiste en:

craquear a vapor térmicamente, en presencia de vapor
de agua y en condiciones de craqueo térmico a vapor, una co-
rriente de carga para el craqueo térmico a vapor de hidrocar-
20 buros que comprende: (i) un componente hidrocarbonado que
contiene como mínimo alrededor de 9 átomos de carbono y (ii)
una corriente parafínica C_3 a C_5 des-isobutanizada, formando
con ello una corriente producto que contiene (i) una frac-
ción etilénica y (ii) una fracción olefínica C_3 a C_4 y
25 recuperar dicha corriente producto.

La carga que puede ser tratada por el procedimiento
de esta invención puede ser un hidrocarburo de petróleo con-
teniendo por lo menos alrededor de 9 átomos de carbono. Son
materiales de carga típicos de este tipo los recuperados du-
30 rante la destilación atmosférica de crudos, que tienen un pur-

1 to de ebullición superior al del intervalo de la gasolina.
Dentro de las fracciones obtenidas a la presión atmosférica
pueden incluirse los destilados centrales tales como querose-
5 nos (típicamente con un intervalo de ebullición de 400-500°F
(204-260°C) cuando se obtienen de crudo de Estados Unidos o
un intervalo de ebullición de 320-450°F (160-232°C) cuando se
obtienen fuera de Estados Unidos), aceites de horno (típica-
mente con un intervalo de ebullición de 500-650°F (260-343°C)),
aceites diesel (típicamente con un intervalo de ebullición de
10 550-650°F (288-343°C)) o gasóleos destilados a presión atmos-
férica (típicamente con un intervalo de ebullición de 575-
700°F (302-371°C)), conteniendo comúnmente hidrocarburos por
lo menos alrededor de C₉ y predominantemente hidrocarburos
C₁₀ a C₁₄.

15 Otros hidrocarburos de carga típicos pueden ser las
fracciones obtenidas durante la destilación a vacío de cru-
dos de destilación primaria. Son típicos los gasóleos de
vacío con un intervalo de ebullición de 700-1050°F (371-
566°C), conteniendo predominantemente hidrocarburos de 12 a
20 22 átomos de carbono.

Los gasóleos de reciclado, conteniendo proporciones
sustanciales de componentes aromáticos pueden ser empleados
como carga menos preferida en el procedimiento de esta inven-
ción.

25 Entre estos hidrocarburos del petróleo que contienen
por lo menos alrededor de 9 átomos de carbono son preferidos
los gasóleos caracterizados por las siguientes propiedades:



	<u>Propiedad</u>	<u>Límites amplios</u>	<u>Valor típico</u>
1	Densidad API	20-45	30
	Pe inicial, °F (°C)	500-650 (260-343)	550 (288)
	Pe final, °F (°C)	650-1050 (343-566)	1000 (538)
5	Aromáticos, % en volumen	25-60	40
	Naftenos, % en volumen	40-75	60
	Parafinas, % en volumen		
	Olefinas, % en volumen		

10

La carga específica preferida puede ser un gasóleo destilado a presión atmosférica. Cuando el gasóleo de carga es un gasóleo atmosférico, puede estar caracterizado por las siguientes propiedades:

	<u>Propiedad</u>	<u>Límites amplios</u>	<u>Valor típico</u>
15	Densidad API	25-45	35
	Pe inicial, °F (°C)	500-600 (260-316)	550 (288)
	Pe final, °F (°C)	650-750 (343-399)	675 (357)
20	Aromáticos, % en volumen	20-90	30
	Naftenos, % en volumen	40-80	70
	Parafinas, % en volumen		

25

Cuando el gasóleo de carga es un gasóleo de vacío, puede estar caracterizado por las siguientes propiedades:

	<u>Propiedad</u>	<u>Límites amplios</u>	<u>Valor típico</u>
25	Densidad API	15-30	22
	P.e. inicial, °F (°C)	550-650 (288-343)	600 (315)
	P.e. final, °F (°C)	950-1050 (510-566)	1000 (538)
30	Aromáticos, % en volumen	30-70	50

1	<u>Propiedad</u>	<u>Límites amplios</u>	<u>Valor típico</u>
	Naftenos, % en volumen	30-70	50
	Parafinas, % en volumen		

5 El hidrocarburo de carga, por ejemplo gasóleo, puede contener azufre (expresado como azufre elemental) en una proporción del 0,1-2,5 % en peso. La desulfuración puede ser efectuada preferiblemente haciendo pasar 100 partes en volumen de gasóleo de carga en fase líquida junto con hidrógeno (en una proporción de 1000-3000 SCFB del gasóleo de carga) a 650-750°F (343-399°C), por ejemplo 675°F (357°C), y 500-1500 psig (35-105 kg/cm²), por ejemplo 800 psig (56 kg/cm² manométricos), en contacto con un catalizador de deshidrosulfuración a una LHSV de 1-4; por ejemplo 2. Un catalizador típico puede ser óxido de cobalto al 3 % y óxido de molibdeno al 10 % sobre alúmina.

15 El aceite desulfurado puede contener 0,1-0,3 %, preferiblemente 0,2 % en peso de azufre (expresado como azufre elemental).

20 El aceite desulfurado puede pasar a una operación de isomerización-craqueo donde es sometido a condiciones de isomerización-craqueo en presencia de un catalizador de isomerización-craqueo para formar una corriente isomerizada-craqueada que contiene una proporción máxima de isobutano y gasolina.

25 El catalizador de isomerización-craqueo es un catalizador que se caracteriza por su capacidad de craquear el gasóleo hidrocarbonado de carga para formar un producto que contiene (por 100 partes en volumen de gasóleo de carga) 5-15 partes, digamos 10 partes, de gasolina y, por isomeri-

1 zación simultánea de la fracción C₄, 5-15 partes, digamos
10 partes, de isobutano.

5 Un catalizador típico puede ser una alúmina activada
como la preparada por el procedimiento descrito en la patente
estadounidense 3.689.434, concedida a Robert M. Suggitt,
John H. Estes, y Stanley Kravitz, asignada a Texaco Inc.
(También pueden ser útiles los catalizadores descritos en las
patentes estadounidenses 3.607.959, 3.567.796 y 3.593.142
todas ellas asignadas al mismo concesionario).

10 Los catalizadores de esa patente pueden ser prepara-
dos por contacto de alúmina con un sistema activador que com-
prende: (a) cloro o bromo y (b) un compuesto sulfurado e inor-
gánico que puede ser sulfuro de hidrógeno o S_mX₂ donde m es
1-2 y X es cloro o bromo. La activación se efectúa típicamen-
15 te a 350-750^oF (177-399^oC). La relación preferida de cloro o
bromo a compuesto sulfurado inorgánico puede ser de 0,1:1
a 4:1 y el catalizador producido puede contener 3-15 % (en
peso) de cloro o bromo.

20 Preferiblemente, el catalizador también contiene
0,01-5 % en peso de platino, paladio, rodio o rutenio.

Un catalizador preferido puede ser el preparado por
el procedimiento del ejemplo experimental I de la patente
estadounidense 3.689.434 - un catalizador de platino clorura-
do sobre alúmina.

25 La isomerización-craqueo del gasóleo de carga, en
la práctica del procedimiento de esta invención, puede ser
efectuada haciendo pasar 100 partes en volumen (sirviendo
esta cifra como base para las cifras que siguen) en fase lí-
quida, a 250-400^oF (121-204^oC), preferiblemente a 275-375^oF
30 (135-190^oC), digamos 325^oF (162^oC) y a una presión manomé-

1 trica de 100-1000 psig (7-70 kg/cm²), preferiblemente 200-700 psig (14-49 kg/cm²), digamos 300 psig (21 kg/cm²), a una operación de isomerización-craqueo.

5 También se pasa a dicha operación de isomerización-craqueo hidrógeno (conteniendo hidrógeno reciclado) en una proporción de 0,1-5, preferiblemente 0,2-3,0, v.g. 1,5, moles por mol de carga hidrocarbonada. Esto puede corresponder a un caudal de hidrógeno de 300-15.000, preferiblemente 600-10.000, v.g. 5000, SCFB (8,5-424, preferiblemente 17-283, 10 v.g. 141 m³/barril). La pureza del hidrógeno puede ser del 50-100 %, preferiblemente del 80-100 %, v.g. 90 %, en volumen. La velocidad espacial (LHSV) de la carga total a través del lecho de catalizador puede ser 0,5-8, preferiblemente 1-3, v.g. 2.

15 Durante el contacto con el catalizador en la zona de isomerización-craqueo, la carga, preferiblemente gasóleo desulfurado, puede ser convertida en una corriente isomerizada-craqueada que contiene: (i) una fracción de petróleo no craqueada y (ii) una fracción ligera que contiene isobutano. La 20 corriente producto puede ser retirada y pasada a un separador a alta presión donde pueden evaporarse instantáneamente 50-100 partes, preferiblemente 70-98 partes, v.g. 90 partes, en volumen de hidrógeno a 200-700 psig (14-49 kg/cm² manométricos), por ejemplo 290 psig (20 kg/cm² manométricos) y 25 recirculada a la operación de isomerización-craqueo.

La corriente producto de la que se ha separado el hidrógeno puede contener: (i) parafinas ligeras, es decir, parafinas con puntos de ebullición inferiores a los del isobutano y que comprenden típicamente compuestos C₄, C₃ y C₂; 30 (ii) isobutano; (iii) parafinas medias, es decir, parafi-

1. nas con puntos de ebullición superiores a los de isobutano e inferiores a los de las gasolinas, es decir, 100-150°F (38-65,5°C); (iv) una fracción de gasolina, que incluye componentes C₆ a C₈, y hierve típicamente a 200-400°F (93-204°C);
5 (v) parafinas pesadas con un punto de ebullición superior al intervalo de la gasolina (típicamente C₉ y más, es decir, con un punto de ebullición superior a unos 300°F (149°C) y comúnmente en el intervalo de 300-500°F (149-260°C)) y por debajo del punto inicial del intervalo del gasóleo, v.g. alrededor de 500°F (260°C); y (vi) una carga no craqueada, v.g.
10 gasóleo, típicamente con un punto de ebullición superior a unos 500°F (260°C). Los aromáticos, naftenos u olefinas que pudiera haber presentes también están contenidos en las fracciones con puntos de ebullición comparables.

15 Esta corriente producto isomerizada-craqueada (menos el hidrógeno) puede pasar a una operación de destilación donde la carga se separa en: (a) una corriente que contiene hidrocarburos con menos de 6 átomos de carbono; (b) una corriente que contiene una fracción de gasolina - nominalmente una
20 fracción C₆ a C₈; y (c) una fracción de petróleo no craqueada que es una corriente que contiene (i) la fracción antes identificada como parafinas pesadas y (ii) petróleo de carga no craqueado.

25 Aunque puede ser posible efectuar la operación de destilación en una torre de destilación sencilla, en una realización preferida puede ser llevada a cabo en dos etapas. En una primera etapa, u operación de rectificación en esta
30 realización, la carga puede ser admitida a la torre a 250-400°F (121-204°C), preferiblemente 275-375°F (135-190°C), por ejemplo 325°F (162°C).

1 Las colas rectificadas, recuperadas en una proporción de 15-55 partes, preferiblemente 20-50 partes, por ejemplo 40 partes, en volumen en la realización preferida están constituidas esencialmente por un gasóleo no craqueado o

5 "reciclado" más los componentes C_9 y más pesados de la carga a la operación de rectificación. Esta corriente tiene típicamente las siguientes características:

<u>Propiedad</u>	<u>Límites amplios</u>	<u>Valor típico</u>
Densidad API	30-50	40
10 P.e. inicial, °F (°C)	300-500 (149-260)	400 (204)
P.e. final °F (°C)	500-650 (260-343)	550 (288)
Aromáticos, % en volumen	40-60	50
15 Naftenos, % en volumen	40-60	50
Parafinas, % en volumen		

Las cabezas rectificadas, recuperadas en una proporción de 30-85 partes, preferiblemente 40-80 partes, v.g. 60 partes, en volumen pueden contener las parafinas ligeras, isobutano, parafinas medias y la fracción de gasolina. Estas cabezas pueden caracterizarse típicamente como conteniendo alrededor de 90 partes de líquidos más ligeros que el nonano.

25 Las cabezas rectificadas, conteniendo hidrocarburos con menos de unos 9 átomos de carbono, pueden pasar a una operación de rectificación donde se separan en unas cabezas que contienen hidrocarburos con menos de unos 6 átomos de carbono y unas colas que contienen una fracción de gasolina que incluye típicamente hidrocarburos de unos 6 a 8 átomos

30 de carbono.

1 Típicamente pueden pasarse a la segunda operación de
 5 rectificación de 30 a 85 partes, preferiblemente 40-80 par-
 tes, por ejemplo 60 partes, en volumen de cabezas rectifica-
 das. Las colas retiradas de la segunda operación de rectifi-
 cación pueden contener 1-15 partes, v.g. 10 partes, de una
 fracción de gasolina C₆ a C₈ que se pasa al depósito de gaso-
 lina. Típicamente pueden caracterizarse por las siguientes
 propiedades:

	<u>Propiedad</u>	<u>Límites amplios</u>	<u>Valor típico</u>
10	Densidad API	50-70	60
	P.e. inicial, °F (°C)	100-250 (38-121)	200 (93)
	P.e. final, °F (°C)	250-450 (121-232)	400 (204)
	Aromáticos, % en volumen	5-35	25
15	Naftenos, % en volumen } Parafinas, % en volumen }	65-95	75

Las cabezas recuperadas de la segunda operación de
 20 rectificación pueden contener 30-70 partes, preferiblemente
 50 partes, de una fracción que contiene hidrocarburos con me-
 nos de 6 átomos de carbono y conteniendo especialmente iso-
 butano. Esta fracción inferior a C₆ puede contener en su ma-
 yor parte propano, isobutano, n-butano, pentano e isopentano
 y está esencialmente exenta de otros productos. Típicamente
 puede caracterizarse por las siguientes propiedades:

	<u>Componente</u>	<u>Límites amplios</u>	<u>Valor típico</u>
25	Etano	0-10	0
	Propano	10-60	25
	n-Butano	10-40	15
	Isobutano	10-90	20
30	n-Pentano	0-20	5

Componente	Límites amplios	Valor típico
Isopentano	15-70	35
C ₆ y más pesados	0-20	0

5 La fracción de cabezas inferior a C₆ procedente de la sección de segunda rectificación de la operación de destilación puede ser separada en una tercera etapa u operación de des-isobutanización en (i) una corriente que contiene isobutano, (ii) una corriente C₄ y más ligera y (iii) una corriente C₅ y más pesada.

10 Como resultará evidente a los expertos en la técnica, la forma de separación en la operación de des-isobutanización puede depender de las proporciones relativas de los diversos componentes. Por ejemplo, puede ser conveniente, cuando no se separa gasolina, efectuar el fraccionamiento en una primera operación donde se separa una fracción de isobutano y más ligera como cabezas de una fracción de colas más pesada, seguida de una segunda operación de fraccionamiento en la que las colas de isobutano se separan de una segunda fracción de cabezas más ligera. En otra realización de la operación de des-isobutanización, el fraccionamiento en una primera etapa puede dar lugar a una fracción más ligera como cabezas e isobutano y una fracción más pesada como colas - siendo estas últimas colas fraccionadas de nuevo para dar isobutano como cabezas y como segundas colas una fracción más pesada.

25 Todavía en otra realización de la operación de des-isobutanización, la separación puede efectuarse en una torre de fraccionamiento simple dando parafinas ligeras como cabezas, parafinas pesadas como colas y una fracción de gasolina y una fracción de isobutano como fracciones secundarias que
30 más tarde son rectificadas preferiblemente para dar una

1- fracción de isobutano limpia.

Las corrientes producto, recuperadas de la separación (o des-isobutanización) pueden contener los siguientes compuestos:

5 Corriente C₄ y más ligeras - % en volumen

<u>Componente</u>	<u>Intervalo ancho</u>	<u>Típico</u>
Etano	0-15	0
Propano	20-80	65
n-Butano	20-70	35
10 Isobutano	0-15	5

Esta corriente puede ser recuperada típicamente en una proporción de 5-40 partes, preferiblemente 10-30 partes, v.g. 20 partes.

15 Corriente conteniendo isobutano - % en volumen

<u>Componente</u>	<u>Intervalo ancho</u>	<u>Típico</u>
n-Butano	0-10	5
Isobutano	80-100	90
n-Pentano	0-5	0
20 Isopentano	0-10	5

Esta corriente puede ser recuperada típicamente en una proporción de 5-45 partes, preferiblemente 10-30 partes, v.g. 10 partes.

Corriente C₅ y más pesada - % en volumen

<u>Componente</u>	<u>Intervalo ancho</u>	<u>Típico</u>
25 n-Butano	0-15	7
Isobutano	0-15	3
n-Pentano	5-30	10
Isopentano	30-90	75
30 Hexanos	0-25	5

1. Esta corriente puede ser recuperada típicamente en una proporción de 10-50 partes, preferiblemente 15-35 partes, v.g. 20 partes.

5 En la práctica del procedimiento de esta invención, (a) la corriente C₄ y más ligera y (b) la corriente C₅ y más pesada recuperadas de la operación de des-isobutanización pueden ser combinadas para dar una corriente des-isobutanizada (una corriente de carga para el craqueo térmico a vapor como se indica más adelante) en una proporción de 15-90 partes, preferiblemente 25-65 partes, v.g. 40 partes, con las siguientes características:

10

	<u>% en volumen</u>	
<u>Componente</u>	<u>Intervalo ancho</u>	<u>Típico</u>
15 Etano	0-10	0
Propano	10-50	30
n-Butano	5-40	20
Isobutano	0-30	2
n-Pentano	0-25	5
20 Isopentano	15-60	40
Más pesados	0-30	3

25 Resultará evidente que la llamada corriente des-isobutanizada C₃ a C₅, en un caso típico, puede contener fundamentalmente pentano, propano y butano con algo de etano. Según la forma de operación, puede contener cantidades mayores o menores de estos y otros componentes. La operación más eficiente puede realizarse cuando contiene una cantidad mínima de isobutano (cuyo componente es pasado a la alquilación) y una cantidad mínima de hidrocarburos superiores a unos 6 átomos de carbono (cuyos componentes pueden ser eficazmente recuperados como subproductos).

30

1 Resultará evidente a los expertos en la técnica que
la corriente des-isobutanizada puede ser obtenida por técnicas
5 distintas de las indicadas. Por ejemplo, puede ser posible
mezclar (i) una corriente que contiene propano y n-butano
con (ii) una corriente hidrocarbonada que contiene C₅,
cuando ambas corrientes derivan de fuentes independientes.

En la práctica del procedimiento de la realización
preferida de esta invención, la corriente des-isobutanizada
así formada, preferiblemente una corriente des-isobutanizada
10 C₃ a C₅, se combina con un componente hidrocarbonado que
tiene por lo menos alrededor de 9 átomos de carbono, todavía
mejor la fracción de petróleo no craqueado (v.g. colas)
procedente de la isomerización-craqueo, para formar una
corriente hidrocarbonada que ha de ser craqueada térmicamente
15 a vapor. Típicamente, pueden combinarse de 0,2 a 4,0 partes,
por ejemplo 1 parte de las "colas" con por ejemplo 1,0 partes
de la corriente des-isobutanizada. En la realización
preferida, la relación molar de las "colas" a corriente des-
isobutanizada puede ser superior a 0,1:1 aproximadamente.
20 Típicamente puede ser 0,1:1-1:1 y preferiblemente 0,2:1, por
ejemplo.

Una característica del procedimiento de esta invención
es que la relación de "colas" o "superior a C₉ aproximadamente"
25 o "gasóleo de reciclado procedente de la isomerización-craqueo"
a la corriente des-isobutanizada puede ser controlada para
conseguir la operación más eficaz de craqueo térmico a vapor
y por lo tanto permitir conseguir una producción máxima de
(i) etileno y (ii) olefinas C₃ a C₄.

En una realización, puede ser conveniente aumentar la
30 relación de componentes pesados o ligeros en la carga al

1 craqueo térmico a vapor por adición a la carga de 20-100 partes, preferiblemente 25-60 partes, v.g. 30 partes, de gasóleo (por ejemplo virgen o reciclado, atmosférico o de vacío).

5 En otra realización, puede ser conveniente retirar una porción de las "colas" destiladas en la operación de rectificación. Opcionalmente, una porción de estas colas retiradas pueden ser recicladas a la operación de isomerización-craqueo para permitir la producción de isobutanos adicionales allí.

10 Todavía en otra realización, cuando los requisitos finales de isobutanos son menores, puede ser conveniente hacer funcionar al des-isobutanizador a una eficiencia inferior a la máxima. En este caso, solamente se separa la porción deseada de isobutano y la porción restante del isobutano puede ser recuperada (como cabezas o como colas) y constituir un componente de la corriente parafínica "des-isobutanizada".

15 Una característica del procedimiento de esta invención es que la corriente de carga al craqueo térmico al vapor (debido, entre otras cosas, a la relación del componente no craqueado, v.g. gasóleo y corrientes des-isobutanizadas) puede ser craqueada para obtener un rendimiento considerablemente elevado de etileno.

20 El craqueo térmico se lleva a cabo preferiblemente en un horno tubular no catalítico o calentador de petróleo en presencia de vapor de agua. La temperatura del craqueo térmico a vapor puede ser de 1100-1700°F (593-927°C), preferiblemente 1200-1600°F (649-871°C), v.g. 1400°F (760°C), a 0-100 psig (0-7 kg/cm² manométricos), preferiblemente

25

30

1 3-50 psig (0,2-3,5 kg/cm² manométricos), v.g. 25 psig (1,7 kg/cm² manométricos) con una relación molar de vapor de agua a hidrocarburo de 0,1-10, preferiblemente 0,2-8, por ejemplo 5.

5 La corriente producto craqueada térmicamente, conteniendo una fracción olefínica, de preferencia puede ser destilada fraccionadamente para dar (a) una fracción destilada olefínica ligera, (b) una fracción de nafta térmica y (c) una fracción olefínica C₃ a C₄. De 5 a 95 partes, preferiblemente 15-85 partes, v.g. 50 partes, de la fracción destilada olefínica ligera puede contener componentes con un punto de ebullición inferior al del propileno. Típicamente, esta corriente puede contener los siguientes productos (basados sobre la carga a la operación de craqueo térmico):

15

Componente	% en volumen	
	Intervalo amplio	Típico
Hidrógeno	5-20	12,5
Metano	10-40	28,5
Acetileno	0-5	0,4
20 Etileno	20-70	27,6
Etano	2-12	5,7

La destilación fraccionada de la corriente térmicamente craqueada puede dar una nafta térmica o dripoleno (que es una fracción más pesada) en unas cantidades típicas de 5-50 partes, preferiblemente 7-40 partes, por ejemplo 10 partes.

25 La fracción olefínica C₃ a C₄ recuperada de la destilación fraccionada de la corriente térmicamente craqueada puede caracterizarse por la siguiente composición, basada sobre la carga a la operación de craqueo térmico:

30

1

% en volumen

<u>Componente</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Típico</u>
Propano	0-8	1,8
Propileno	5-30	12,5
5 Butadieno	0-8	2,3
Buteno	2-15	5,3
n-Butano	1-10	3,2
Isobutano	0-4	0,2

10

Esta corriente olefínica C₃ a C₄, en una cantidad total de 5-45 partes, preferiblemente 7-40 partes, v.g. 10 partes, se pasa a una operación de alquilación donde puede ser utilizada para alquilar la corriente que contiene isobutano recuperada del fraccionamiento de la corriente isomerizada-craqueada.

15

La alquilación puede ser efectuada a 40-70°F (4-21°C) preferiblemente 45-60°F (7-16°C), v.g. 55°F (13°C), en presencia de 85-98 %, preferiblemente 90-97 %, v.g. 95 %, de ácido sulfúrico y a una velocidad espacial (GPM de butileno por galón de ácido en el contactor) de 0,1-0,6, preferiblemente 0,15-0,40, v.g. 0,25. La relación molar interna de isobutano a olefina puede ser 100-700, preferiblemente 150-550, v.g. 250; y la relación molar externa puede ser 2-40, preferiblemente 4-30, v.g. 10.

20

La fracción de gasolina alquilada producida, recuperada en una cantidad total de 10-60 partes, preferiblemente 15-50 partes, v.g. 20 partes, puede ser caracterizada por un índice de octano (RON neto) de 91-102, v.g. 95,0.

25

Se observará que la gasolina alquilada que constituye el producto puede ser obtenida en una proporción de 10-60 partes, preferiblemente 15-50 partes, v.g. 20 partes,

30

1 por 100 partes de carga a la operación de isomerización-
craqueo inicial. Esta proporción de gasolina puede ser au-
mentada por hidrogenación del dripoleno o de la nafta térmi-
ca. Típicamente, la hidrogenación de esta corriente a 500-
5 750°F (260-399°C), preferiblemente 525-725°F (274-385°C),
v.g. 650°F (343°C) y 100-1000 psig (7-70 kg/cm² manométricos),
preferiblemente 150-800 psig (10-56 kg/cm² manométricos),
v.g. 500 psig (35 kg/cm² manométricos) puede llevarse a cabo
sobre un catalizador de níquel-molibdeno en alúmina, como el
10 vendido bajo el nombre comercial de catalizador HDS-3 de la
American Cyanamid. La relación de hidrógeno a nafta térmica
puede ser de 200-5000 SCFB (5,6-141 m³/barril), preferiblemen-
te 300-2000 SCFB (8,5-57 m³/barril), v.g. 1000 SCFB (28 m³/ba-
rril); y la LHSV puede ser de 0,2-10, preferiblemente 0,4-8,
15 v.g. 2,0.

La nafta térmica hidrogenada que constituye el pro-
ducto (una fracción de gasolina) obtenida en una proporción
de 5-50 partes, preferiblemente 7-40 partes, v.g. 10 partes,
puede ser caracterizada como sigue:

<u>Propiedad</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Típico</u>
RON neto	90-102	98,0
MON neto	82-92	86,0
Aromáticos, % en volumen	30-80	50,0

25 En la práctica del procedimiento de esta invención
resultará evidente a los expertos en la técnica mediante
el estudio de la siguiente realización ilustrativa en la que
como en el resto de la descripción, todas las partes son
partes en volumen salvo indicación específica en contrario.

30 En la figura, se describe un diagrama de flujo esque-
mático de acuerdo con el cual puede llevarse a cabo el pro-

1 cedimiento de esta invención. Resultará evidente a los exper-
tos en la técnica que el dibujo es esquemático y no pretende
mostrar detalles como, por ejemplo, el número de torres de
destilación, etc., y también que puede haber presentes diver-
5 sas piezas de equipo auxiliar como bombas, calentadores de
la alimentación, refrigerantes, rehervidores, vasijas de al-
macenamiento, etc., en una operación comercial.

10 En la figura, se describe un diagrama de flujo esque-
mático de acuerdo con el cual puede llevarse a cabo el pro-
cedimiento de esta invención. La carga al procedimiento en
el conducto 10 puede incluir en esta realización específica
10.000 BPD de gasóleo atmosférico virgen con una densidad
API de 35, un punto de ebullición inicial de 550°F (288°C),
15 un punto de ebullición final de 675°F (357°C) y un conteni-
do en azufre de 1-2 %. Esta carga, junto con hidrógeno puro
y reciclado admitida a través del conducto 11 en una propor-
ción de 1,5 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo en el
gasóleo, es desulfurada en la operación de desulfuración 12
que está indicada esquemáticamente.

20 La desulfuración se produce en fase líquida a una
temperatura de entrada de 700°F (371°C) y 800 psig (56 kg/
cm² manométricos). La LHSV es 1-2. El catalizador está cons-
tituido por 3 % de óxido de cobalto y 10 % de óxido de mo-
libdeno sobre alúmina.

25 El efluente de la operación 12 es retirado a través
del conducto 7. El hidrógeno es separado en la operación de
separación 8 y después de eliminar el sulfuro de hidrógeno
(operación no mostrada) es devuelto a través del conducto 9
hasta el conducto 11. El gasóleo desulfurado pasa por el
30 conducto 13 a la operación de isomerización-craqueo 16.

1 El gasóleo desulfurado, conteniendo 1000 ppm de azu-
fre, es retirado por el conducto 13, mezclado con 5000 SCFB
5 (141 m³/barril) de hidrógeno puro y reciclado, admitido por
el conducto 14 y la mezcla es pasada a la operación de iso-
merización-craqueo 16 por el conducto 15. La operación de
isomerización-craqueo 16 es efectuada preferiblemente hasta
maximizar la producción de gasolina e isobutano.

10 El catalizador en la operación 16 es el preparado
de acuerdo con el catalizador experimental del Ejemplo I
de la patente estadounidense 3.689.434 - un catalizador de
alúmina platinizada activada con cloruro. Las condiciones
en la operación 16 comprenden una temperatura media de 325°F
15 (163°C), una presión de 300 psig (21 kg/cm² manométricos)
y una LHSV de 2. El efluente que sale por el conducto 17
pasa a través de la operación de separación 18 a 325°F
(163°C) y 280 psig (20 kg/cm² manométricos) para dar una co-
rriente de reciclo de hidrógeno que es retirada por el con-
ducto 14.

20 También se saca de la operación de separación 18 una
corriente exenta de hidrógeno por el conducto 19 y esta co-
rriente pasa a destilación que, en esta realización, inclu-
ye una operación de rectificación 20 y una segunda operación
de rectificación 21. En esta realización, la corriente del
25 conducto 19 pasa a 300°F (149°C) y 14,7 psia (1 kg/cm² abso-
luto) a la operación de rectificación 20. De esta última se
sacan como colas por el conducto 20, a 400°F (204°C) y 14,7
psia (1,0 kg/cm² absolutos), 3330 BPD de colas rectificadas.

30 Las colas rectificadas del conducto 22 comprenden una
fracción más pesada que la gasolina, que contiene típicamen-
te hidrocarburos con más de unos 9 átomos de carbono. Inclu-

1 ye: (i) porciones refractarias de la carga a la operación
de isomerización-craqueo 16 que no han sido craqueadas y
(ii) hidrocarburos con más de unos 9 átomos de carbono que
5 han sido formados en la operación 16 por craqueo de los hi-
drocarburos más pesados.

En esta realización, las colas rectificadas del con-
ducto 22 pueden tener la siguiente composición:

<u>Propiedad</u>	<u>Valor</u>
Densidad API	40
10 P.e. inicial, °F (°C)	400 (204)
P.e. final, °F (°C)	550 (288)
Aromáticos, % en volumen	50
Naftenos, % en volumen	50
15 Parafinas, % en volumen	
Olefinas, % en volumen	

Las cabezas que se encuentran en el conducto 23, re-
cuperadas a 100°F (38°C) en una proporción de 6660 BPD, son
una corriente que contiene hidrocarburos con menos de 9 áto-
mos de carbono, incluyendo menos de alrededor del 30 % de
20 pentanos y alrededor de 90 % de líquidos por debajo de C₉.

Dicho de otra forma, esta corriente de cabezas recti-
ficada puede decirse que contiene 2000 BPD de parafinas li-
geras (que hierven por debajo del isobutano), 1330 BPD de
isobutano, 2220 BPD de parafinas medias (que hierven por
25 encima del isobutano pero por debajo de la fracción de gaso-
lina) y 1110 BPD de una fracción de gasolina (predominante-
mente C₆ a C₈).

Las cabezas rectificadas que se encuentran en el con-
ducto 23 pasan a 100°F (38°C) y 14,7 psia (1,0 kg/cm² absolu-
30 tos) a la segunda operación de rectificación 21. Las colas

1 sacadas por el conducto 24 en una proporción de 1110 BPD, procedentes de la segunda operación de rectificación 21, comprenden una fracción de gasolina, predominantemente una fracción C₆ a C₈, caracterizada como sigue:

5

<u>Propiedad</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Valor</u>
P.e. inicial, °F (°C)	80-180 (27-82)	100 (38)
P.e. final, °F (°C)	200-380 (93-193)	250 (121)
Inferior a C ₆ , % en volumen	0-15	0
C ₆	10-80	65
C ₇	5-50	20
C ₈	0-40	10
Superior a C ₈	0-25	5

10

15 Las cabezas del rectificador C₅ y más ligeras, retiradas por el conducto 25 en una proporción de 5550 BPD, pueden tener las siguientes características:

<u>Propiedad</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Valor</u>
P.e. final, °F (°C)	150-350 (66-177)	250 (121)
Etano, % en volumen	0-10	0
20 Propano, % en volumen	10-60	25
n-Butano, % en volumen	10-40	15
Isobutano, % en volumen	20-90	20
n-Pentano, % en volumen	0-20	5
Isopentano, % en volumen	15-70	35
25 C ₆ y más pesados	0-20	0
Parafinas normales, % en volumen	10-60	40
Isoparafinas, % en volumen	40-90	60

30 Las cabezas C₅ y más ligeras procedentes de la segunda operación de rectificación son admitidas a la operación de des-isobutanización 26. Resultará evidente para los exper-

1 tos en la técnica que la des-isobutanización puede efectuar-
se en una o varias torres. En una realización, por ejemplo,
la operación puede llevarse a cabo en una sola torre en la
que se separa el isobutano como corriente lateral que es rec-
5 tificada antes de ser procesada de nuevo. En una segunda rea-
lización, el isobutano y las fracciones más ligeras pueden
ser recuperadas como cabezas de una primera torre que se des-
tilan en una segunda torre para recuperar el isobutano como
colas. En una tercera realización, el isobutano y las fraccio-
10 nes más pesadas pueden ser recuperadas como colas en una pri-
mera torre, siendo destiladas estas colas en una segunda to-
rre de la que se recupera el isobutano como cabezas.

15 En la figura, la des-isobutanización está indicada
esquemáticamente en una sola torre. El isobutano es retirado
en una proporción de 1330 BPD a través del conducto 27, con
una pureza superior al 90 %.

20 Las cabezas recuperadas por el conducto 28 en una pro-
porción de 2000 BPD están constituidas por una corriente
C₄ y más ligera:

<u>Componente</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Valor</u>
Etano, % en volumen	0-15	0
Propano, % en volumen	20-80	60
n-Butano, % en volumen	20-70	35
Isobutano, % en volumen	0-15	5
25 C ₅ y superiores, % en vo- lumen	0-15	0
Isoparafinas, % en volumen	menos de 15	5

30 Las colas del des-isobutanizador, una corriente C₅,
recuperadas en una proporción de 2220 BPD en el conducto 29,
pueden tener la siguiente composición:

1	<u>Propiedad</u>	<u>Valor</u>
	P.e. inicial, °F (°C)	83 (28)
	P.e. final, °F (°C)	155 (68)
	C ₅ , % en volumen, mas de	85

5 En la práctica del procedimiento de esta invención, se combinan los 2000 BPD de las cabezas C₄ y más ligeras del des-isobutanizador que se encuentran en el conducto 28, con 2220 BPD de la corriente C₅ que se encuentra en el conducto 29, para formar en el conducto 30 una corriente des-isobutanizada (que contiene los componentes admitidos a la des-isobutanización en el conducto 25 a excepción de los separados por el conducto 27, con la siguiente composición:

10	<u>Componente</u>	<u>Intervalo</u>	<u>Valor</u>
	Etano	0-10	0
15	Propano	10-50	30
	n-Butano	5-40	20
	Isobutano	0-30	2
	n-Pentano	0-25	5
	Isopentano	15-60	40
20	Más pesados	0-30	3
	P.e. final, °F (°C)		255°F (124°C)

25 En esta realización la corriente des-isobutanizada del conducto 30 (en una proporción de 4220 BPD) se mezcla con las colas rectificadas, fracción C₉ y superior, procedentes de la operación de rectificación, en el conducto 22 para formar en el conducto 31 una corriente de carga de craqueo térmico a vapor con la siguiente composición:

30

	<u>Componente</u>	<u>Intervalo</u>	<u>Valor</u>
1	C ₃	0-40	17
	C ₄	0-40	12
	C ₅	10-50	25
5	C ₆ +	10-70	46

10 En la realización preferida, la relación molar de la fracción C₉ y más pesada a la fracción des-isobutanizada es alrededor de 0,3:1. Si la fracción del conducto 22 es mayor de lo requerido por esta relación, entonces puede sacarse una parte de la misma; si la fracción en el conducto 22 es menor de lo requerido por esta relación, entonces puede agregarse material adicional comparable procedente de una fuente externa. Sin embargo, una característica del procedimiento de esta invención es que el sistema puede ser controlado para equilibrar estas cantidades y obtener la relación deseada.

15 Por ejemplo, si con una carga particular se encuentra que hay demasiado material en el conducto 22, entonces puede ser posible hacer funcionar la operación de isomerización-craqueo 16 en condiciones más severas de tiempo y/o temperatura, produciendo así una cantidad menor de C₉ y más pesados y una cantidad mayor de ligeros; y mutatis mutandis.

20 El craqueo térmico a vapor de la carga del conducto 31 puede ser efectuado a 1400°F (760°C) y 25 psig (1,7 kg/cm² manométricos) con una relación molar de vapor de agua a hidrocarburo de 5 aproximadamente.

25 Durante el craqueo térmico a vapor en la operación 32 la corriente de carga se convierte en una corriente de producto térmicamente craqueado que contiene una fracción olefínica. Esta corriente retirada por el conducto 33 se caracteriza por la siguiente composición:

30

	<u>Componente</u>	<u>Intervalo</u>	<u>Volumen, %</u>
1	Hidrógeno	5-15	11,0
	Metano	20-30	25,1
	Acetileno	0-2	0,4
5	Etileno	20-30	24,4
	Etano	0-10	5,0
	Propileno	5-15	11,1
	Propano	0-5	1,6
	Butadieno	0-5	2,0
10	Buteno	0-5	4,7
	n-Butano	0-5	2,8
	Isobutano	0-5	0,02
	C ₅ +	10-15	12,2

15 La corriente de producto térmicamente craqueado, que contiene una fracción olefínica, es destilada fraccionadamente en la operación 34 para dar unas cabezas olefínicas ligeras que contienen etileno como olefina principal, en una proporción de 4975 BPD (sacadas por el conducto 35) y una nafta térmica más pesada o dripoleno sacado por el conducto

20 36 en una proporción de 920 BPD. Esta última corriente de pentano+ es parcialmente hidrogenada (con 1000 SCFB (28 m³/barril) de hidrógeno admitidos por el conducto 37 a la operación 38) a 650°F (343°C) y 500 psig (35 kg/cm² manométricos), en presencia de un catalizador de hidrogenación de

25 níquel-molibdeno sobre alúmina (HDS-3 de la American Cyanamid) y la nafta hidrogenada, en una proporción de 1000 BPD, pasa por el conducto 39 al depósito de gasolina. El producto que se encuentra en el conducto 39 tiene un índice de octano (RON neto) de 98,0.

30 La fracción olefínica recuperada en la operación de

1 destilación fraccionada 34, que contiene 500 BPD de olefi-
nas C₄, 210 BPD de n-butano y 840 BPD de propileno, se pasa
por el conducto 40 y, junto con 1330 BPD de isobutano proce-
5 dente del conducto 27, pasa después por el conducto 41 a
la operación de alquilación 42.

La alquilación se efectúa a 55°F (13°C) en presen-
cia de ácido sulfúrico al 95 %, a una velocidad espacial
de 0,25. La relación molar interna de isobutano a olefina
es 250 y la relación molar externa es 10. La fracción de
10 gasolina alquilada producida, sacada por el conducto 43 en
una proporción de 2000 BPD, se caracteriza por un índice de
octano (RON neto) de 95.

Resultará evidente a los expertos en la técnica que
el nuevo procedimiento de esta invención permite conseguir
15 resultados notables. Específicamente, el nuevo procedimien-
to hace posible convertir una corriente de carga que con-
tiene hidrocarburos con más de unos 9 átomos de carbono en
cantidades máximas de materia prima de carga petroquímica y
es especialmente interesante poder obtener como subproducto
20 principal una gasolina alquilada deseada.

Aunque esta invención ha sido ilustrada haciendo re-
ferencia a realizaciones específicas, resultará evidente a
los expertos en la técnica que pueden introducirse diversos
cambios y modificaciones que se encuentran claramente den-
tro de los límites de la invención.
25

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un método de producción de hidrocarburos ligeros,
caracterizado por craquear térmicamente a vapor una co-

1 corriente de carga hidrocarbonada que contiene (i) un compo-
nente hidrocarbonado que contiene como mínimo alrededor de
9 átomos de carbono y (ii) una corriente parafínica C_3 a C_5
des-isobutanizada, formando con ello una corriente producto
5 que contiene (i) una fracción de etileno y (ii) una fracción
olefínica C_3 a C_4 .

2. Un método según la Reivindicación 1, caracteri-
zado porque dicho componente hidrocarbonado que contiene
por lo menos alrededor de 9 átomos de carbono, está constituí-
do por un gasóleo.

10 3. Un método según la Reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho componente hidrocarbonado que contiene
por lo menos alrededor de 9 átomos de carbono, está consti-
tuido por un gasóleo que ha sido catalíticamente isomerizado-
15 craqueado y opcionalmente rectificado de los componentes hi-
drocarbonados con menos de unos 9 átomos de carbono.

4. Un método según la Reivindicación 3, caracte-
rizado porque las condiciones de isomerización-craqueo in-
cluyen una temperatura de 275 a 375°F (135 a 190°C).

20 5. Un método según las Reivindicaciones 1 a 4, ca-
racterizado porque la relación molar de (i) dicha corriente
hidrocarbonada que contiene como mínimo 9 átomos de carbono
a (ii) dicha corriente C_3 a C_5 des-isobutanizada es de 0,1
a 5:1.

25 6. Un método según las Reivindicaciones 1 a 5
caracterizado porque la fracción olefínica C_3 a C_4 citada es
alquilada con una corriente que contiene isobutano, formado
con ello un alquilado.

30 7. Un método según las Reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque la corriente des-isobutanizada se obtie-

1 ne por des-isobutanización de una fracción hidrocarbonada
que contiene menos de 6 átomos de carbono, formando con ello
(i) una corriente que contiene isobutano, (ii) una corrien-
te C₄ y más ligera y (iii) una corriente C₅ y más pesada y
5 combinación de dicha corriente C₄ y más ligera con dicha co-
rriente C₅ y más pesada.

8. Un método según las Reivindicación 1 a 7, ca-
racterizado porque las condiciones de craqueo térmico a va-
por incluyen una temperatura de 1200 a 1600°F (649 a 871°C).

10 9. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO DE PRODUCCION DE HIDROCARBUROS LIGEROS.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pági-
nas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 26 Septiembre 1.975

BERNARDO UNGRIA

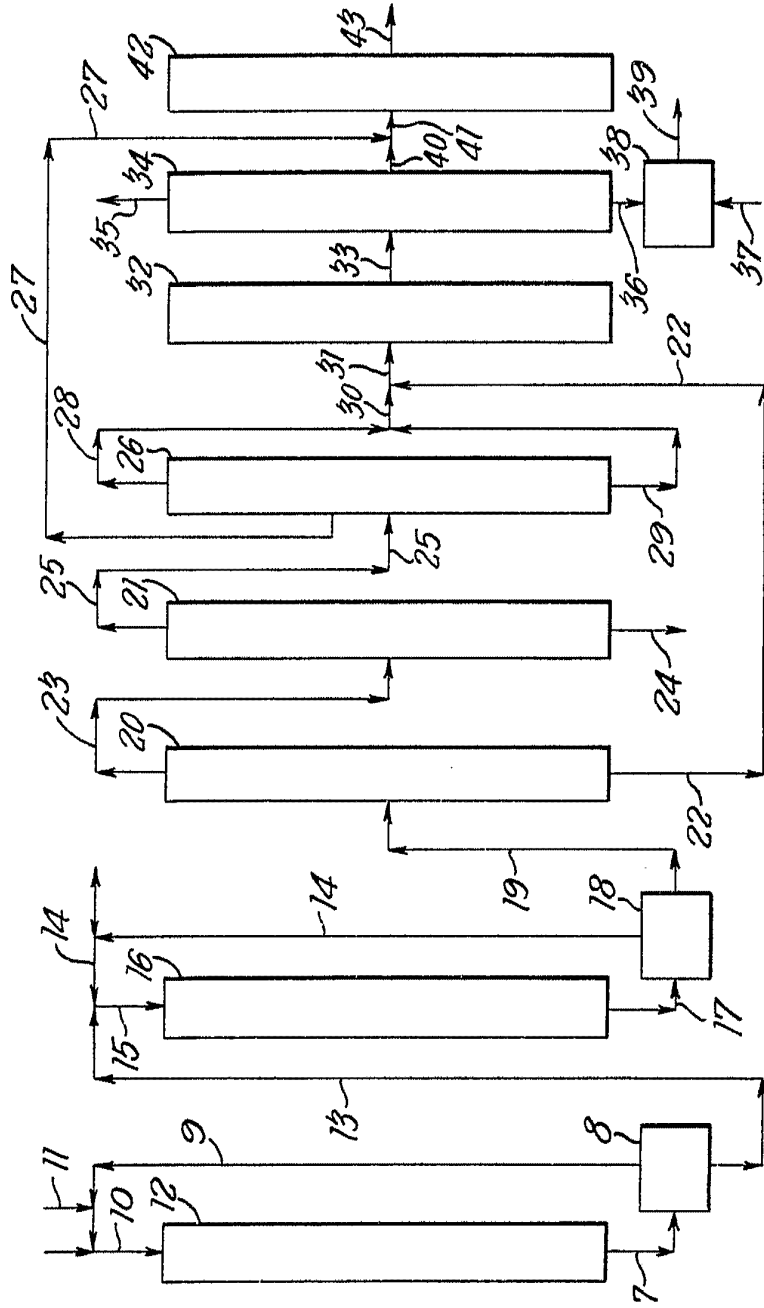
P.P.



20

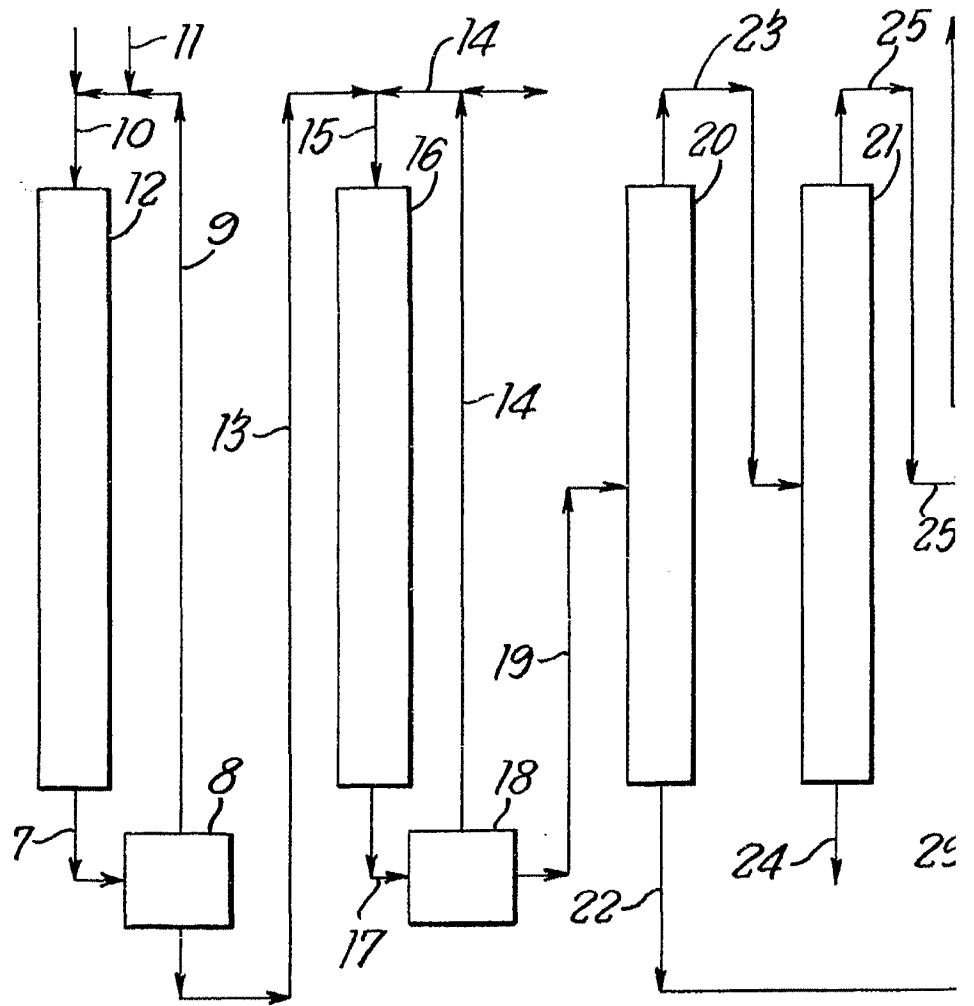
25

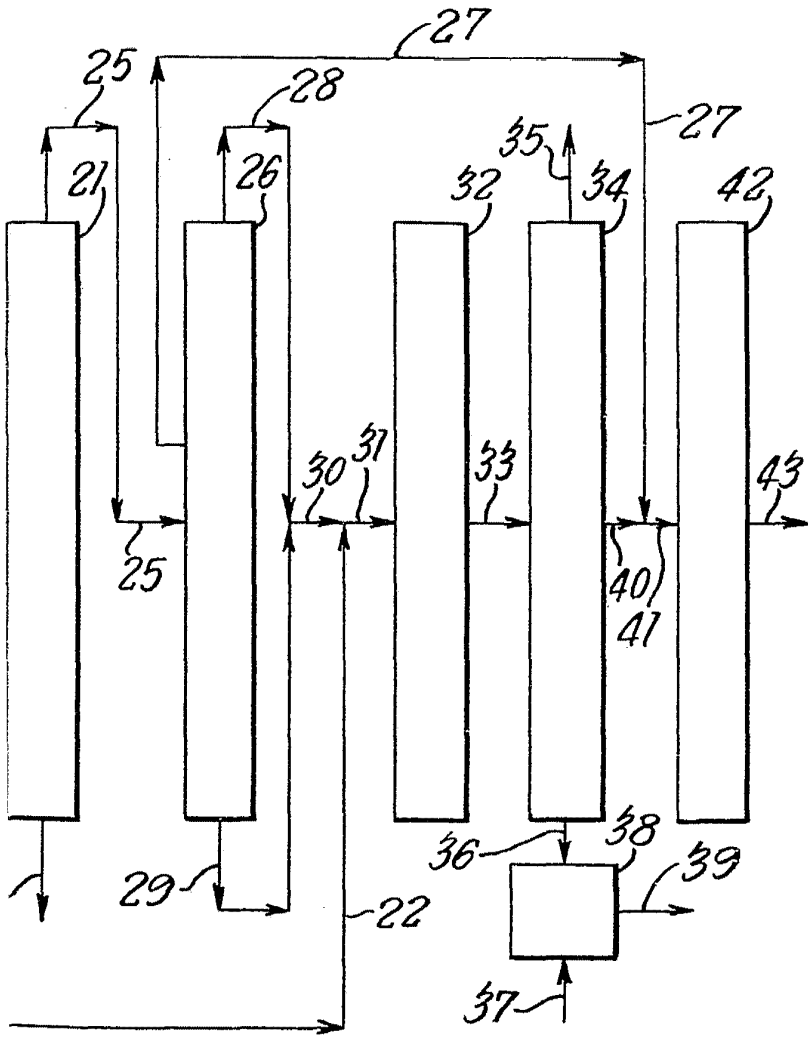
30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 26 Septiembre 1.975
BERNARDO UNGEL
P.P.

14





ESCALA VARIABLE
Madrid, 26 Septiembre 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.P.