

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA 20 NOV. 1978

Registro de la Propiedad Industrial Concedido el Registro de acuerdo

con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

## PATENTE DE INVENCION

NUMERO	469730
FECHA DE PRESENTACION	11 MAYO 1978

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 27 21 504.9	12.5.1977	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G 13/28, 9/46	

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la obtención de olefinas"

71 SOLICITANTE (S)
LINDE AKTIENGESELLSCHAFT (sociedad alemana)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D-6200 WIESBADEN (Alemania) Abraham-Lincoln-Strasse 21

72 INVENTOR (ES)
1.- Hans-Jürgen WERNICKE 2.- Walter KREUTER (ambos de nac. alemana)

73 TITULAR (ES)
— — —

74 REPRESENTANTE
D. Carlos Roeb Ungeheuer.

1 El invento se refiere a un procedimiento para la obtención  
de olefinas en dos etapas, en que en la primera etapa se  
hidruran fracciones pesadas de petróleo en presencia de hi-  
drógeno y de un catalizador de hidruración y en la segunda  
5 etapa las fracciones hidraúradas se fraccionan térmicamen-  
te en presencia de vapor de agua.

Tal procedimiento es conocido por la memoria expositiva de  
patente alemana 21 64 951. En contraposición a un fraccio-  
namiento térmico directo de fracciones pesadas de petróleo  
10 crudo, en que al lado de un reducido rendimiento resulta mu-  
cho aceite de pirolisis, alquitrán y coque, según el proce-  
dimiento conocido es posible, por hidruración catalítica de  
las fracciones de petróleo crudo, antes del fraccionamiento  
térmico, producir fracciones hidruradas, que son adecuadas  
15 para un fraccionamiento térmico.

Las fracciones pesadas de petróleo, aportadas a la primera  
etapa, contienen una elevada proporción de compuestos aromá-  
ticos y heterocíclicos. Es inconveniente en el procedimien-  
to conocido, que, por razón de las propiedades ácidas de  
20 los portadores del catalizador, también tienen lugar reac-  
ciones de fraccionamiento. Los productos de fraccionamiento  
se producen en esta etapa del procedimiento generando consu-  
mo innecesario de hidrógeno costoso.

El invento tiene como base el problema de desarrollar un  
25 procedimiento para la preparación de olefinas, en que frac-  
ciones pesadas de petróleo, bajo condiciones económicamen-  
te favorables y fácilmente regulables desde el punto de vis-  
ta técnico del procedimiento, pueden convertirse en olefi-  
30 nas.

1 Este problema se resuelve según el invento porque se utiliza un catalizador de hidruración, libre de soporte, que se compone de elementos del grupo secundario VI hasta VIII del sistema periódica, en forma de metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o complejos organo-metálicos o de sus mezclas.

5 Pueden nombrarse como ejemplos de los catalizadores según el invento: Co-Mo, Ni-W, Ni-Mo, Co-W, Pd y Pt, además Co-Mo-sulfuro, Ni-W-sulfuro, Ni-Co-Mo-sulfuro, Ni-Mo-sulfuro, Ni-Co-sulfuro, y Co-W-sulfuro ó Co-Mo-óxido, Ni-W-óxido, Ni-Co-Mo-óxido, Ni-Mo-óxido, Ni-Co-óxido, Co-W-óxido, Pd-óxido y Pt-óxido, así como complejos organo-metálicos de los mencionados metales y mezclas de metales.

10 En la utilización de los catalizadores de hidruración según el invento se producen en la primera etapa, ante todo, naftenos y parafinas, que son bien adecuados para un subsiguiente fraccionamiento térmico. Eventuales productos de fraccionamiento, como en los procedimiento conocidos, ventajosamente, no se producen. En el procedimiento según el invento, por lo tanto, solo se consume tanto hidrógeno en la hidruración catalítica como es ineludiblemente necesario para la mejora de las propiedades del material empleado para la segunda etapa.

15 El fraccionamiento hidrurante, que se produce en la utilización de los conocidos catalizadores de soporte ácido de los naftenos va acompañado de reacciones de isomerización. La isomerización de cadenas de hidrocarburos no ramificados es deseable, ya que en el fraccionamiento térmico, los rendimientos de olefinas se reducen a favor de un rendimiento

20

25

30

1 de metano más fuerte, indeseable. Al utilizar los catalizadores según el invento quedan invariados los naftenos producidos por la hidruración de los aromáticos y los naftenos existentes originalmente de un modo amplio.

5 Es ventajoso que la temperatura de hidruración esté situada entre 100 y 500°C. Un alcance especialmente favorable se encuentra entre 200 y 400°C. Si la temperatura se hace descender por debajo del mencionado límite entonces descende la velocidad de reacción por debajo de una medida económicamente prudente. Si se sobrepasan las temperaturas indicadas, entonces, por razones termodinámicas, tiene que elegirse muy alta la presión del hidrógeno, por lo que ya no es económico el procedimiento según el invento.

10 La presión necesaria para la ejecución del procedimiento según el invento está situada entre 10 y 300 bar. Es especialmente favorable una presión entre 15 y 150 bar. Si la presión se hace descender por debajo de los límites indicados, entonces no tiene lugar ya ninguna hidruración. Una presión por encima del límite indicado ocasionaría elevados costes ya que tendrían que imponerse grandes exigencias aparativas a las instalaciones utilizadas.

15 El procedimiento según el invento puede aplicarse especialmente a gasóleos que, a presión normal, presentan un alcance de ebullición entre 190°C y 380°C. Sin embargo, también puede utilizarse fracciones de petróleo que a presión normal entran en ebullición en el alcance entre 380° y 700°C. Las fracciones de petróleo con un alcance de ebullición de esta clase no son adecuadas para un fraccionamiento térmico directo, ya que, al lado de un reducido rendimiento de olefi-

20

25

30

1 nas, también resulta aceite de pirolisis, coque y alquitrán.  
El aceite de pirolisis puede utilizarse meramente para fi-  
nes de combustión y los dos últimos ensucian los conductos  
y los cambiadores térmicos. Como las fracciones pesadas de  
5 petróleo crudo, sin embargo, son muy baratas, es su apro-  
vechamiento muy deseable desde el punto de vista económico.  
Es ventajoso que la velocidad horaria en el espacio de las  
fracciones de petróleo esté situada entre 0, 2 y 10 h<sup>-1</sup>  
preferentemente entre 0,5 y 6 h<sup>-1</sup>. El límite inferior del  
10 alcance mencionado significa que, por razón de un elevado  
tiempo de permanencia del empleo en el catalizador, se  
transforma una gran cantidad de petróleo crudo. Sin embargo,  
si se baja del límite inferior, entonces tiene que estar  
disponible un equipo de aparatos de hidruración grande para  
15 un pequeño horno de fraccionamiento térmico, lo que no  
puede defenderse económicamente. Sería lo más favorable que  
la velocidad en el espacio en la primera etapa fuese igual-  
mente alta que en la segunda etapa sucesiva. En la zona de  
fraccionamiento es deseable una elevada velocidad en el es-  
20 pacio, ya que entales condiciones apenas es posible una  
retroformación de los productos fraccionados a las fraccio-  
nes de partida. La velocidad en el espacio en la primera  
etapa, sin embargo, no debe elegirse demasiado alta, ya  
que en el caso de un tiempo de permanencia demasiado pe-  
25 queña del empleo en el catalizador de la primera etapa, ya  
no tiene lugar una suficiente hidruración de las fracciones  
pesadas de petróleo.

Si se ejecuta la hidruración catalítica con un catalizador  
según el invento, bajo las condiciones precedentes, anton-

30

1 cas los compuestos aromáticos, especialmente los poliaromáticos, se disocian. Además, se fraccionan hidrurando los compuestos heterocíclicos, formándose  $H_2S$ ,  $H_2O$  y  $NH_3$ . Las parafinas, contenidas en las fracciones de partida y los naftenos se conservan durante la ejecución de la hidruración. En consideración al rendimiento de olefina en la segunda etapa del procedimiento, se suprimen casi totalmente indeseables reacciones de isomerización.

5 En el fraccionamiento térmico, que sucede a la primera etapa, se producen olefinas. En ello es lo más favorable que las fracciones hidruradas a una temperatura entre 700 y 900°C se fraccionen térmicamente a una presión de 1 a 4 bar, con un tiempo de permanencia de 0,01 hasta 1 segundo y una dilución de vapor de 0,2 a 4,0 kg. de vapor de agua/kg. de hidrocarburos. Bajo estas condiciones alcanza el máximo el rendimiento de etileno-propileno<sup>12</sup>.

10 Si se eligen demasiado altas las temperaturas en el fraccionamiento térmico, entonces resulta una producción reforzada de aceite de pifólisis e incrustaciones indeseadas de coque y de alquitrán en el dispositivo fraccionador. Si se elije demasiado grande el tiempo de permanencia entonces desciende el rendimiento de la reacción. Los ejemplo indicados en lo que sigue demuestran cómo con ayuda del procedimiento según el invento puede conseguirse un elevado rendimiento de olefinas, utilizando aceites crudos pesados como material de partida.

20 En todos los ejemplos ha servido de material de empleo un gasóleo con las siguientes propiedades.

30 Densidad: 0,85 g/ml.

1	Contenido total de aromáticos:	27,7% de peso (de ello, 11% de peso de aromáticos)
	Contenido de C	86,45% de peso
	Contenido de H	13,13% de peso
	Contenido de S	0,42% de peso
5	Proporción de H/C:	1,82
	Alcande de ebullición:	De 208 a 354°C

Ejemplo 1:

El gasleo fue fraccionado térmicamente sin hidruración previa según el invento a 820°C y una proporción de vapor-hidrocarburo de 1,0 kg/kg. El tiempo de permanencia importó 0,1 segundo, la presión alcanzó 1 bar.

Como rendimiento resultó:

15	CH <sub>4</sub> :	10,5% de peso
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :	21,0% de peso
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> :	12,2% de peso
	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> -fracción:	42,0% de peso

Ejemplo 2:

El gasleo se hidruró según el procedimiento del invento bajo las siguientes condiciones

20	Temperatura:	400°C.
	Presión:	150 bar.
	Velocidad en el espacio:	0,85 h <sup>-1</sup>
	Catalizador:	Co-Mo-S, libre de soporte

Un análisis de producto dió por resultado:

25	Densidad:	0,78g/ml.
	Contenido total de aromáticos:	2,3% de peso
	Contenido de poliaromáticos:	0,9% de peso
30	Contenido de C:	85,63% de peso

1	Contenido de H:	14,33% de peso
	Contenido de S:	0,04% de peso
	Proporción de H/C:	2,01
	Alcance de ebullición:	110 a 310°C.
5	Seguidamente el producto de hidruración se fraccionó térmicamente bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.	
	Como rendimiento resultó:	
	CH <sub>4</sub> :	15,2% de peso
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :	30,0% de peso
10	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> :	16,1% de peso
	Fracción de C <sub>5</sub> +	20,5% de peso
	<u>Ejemplo 3:</u>	
	El gasóleo se hidró según el procedimiento del invento en las siguientes condiciones:	
15	Temperatura:	400°C
	Presión:	50 bar.
	Velocidad en el espacio	0,85 h <sup>-1</sup>
	Catalizador:	Co-Mo-S, libre de soporte
20	Un análisis de producto dió por resultado.	
	Densidad:	0,81 g/ml.
	Contenido total de aromáticos:	13,6% de peso
	Contenido de poliaromáticos:	1,4% de peso
	Contenido de C:	86,54% de peso
25	Contenido de H:	13,80% de peso
	Contenido de S:	0,06% de peso
	Proporción de H/C:	1,86
	Alcance de ebullición:	170 a 330°C.
30	Seguidamente se fraccionó térmicamente el producto de hidruración bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.	

1

Como rendimiento resultó:

$\text{CH}_4$  : 12,5% de peso

$\text{C}_2\text{H}_4$  : 26,2% de peso

$\text{C}_3\text{H}_6$  : 14,3% de peso

Fracción de  $\text{C}_5+$  : 29,9% de peso

5

La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

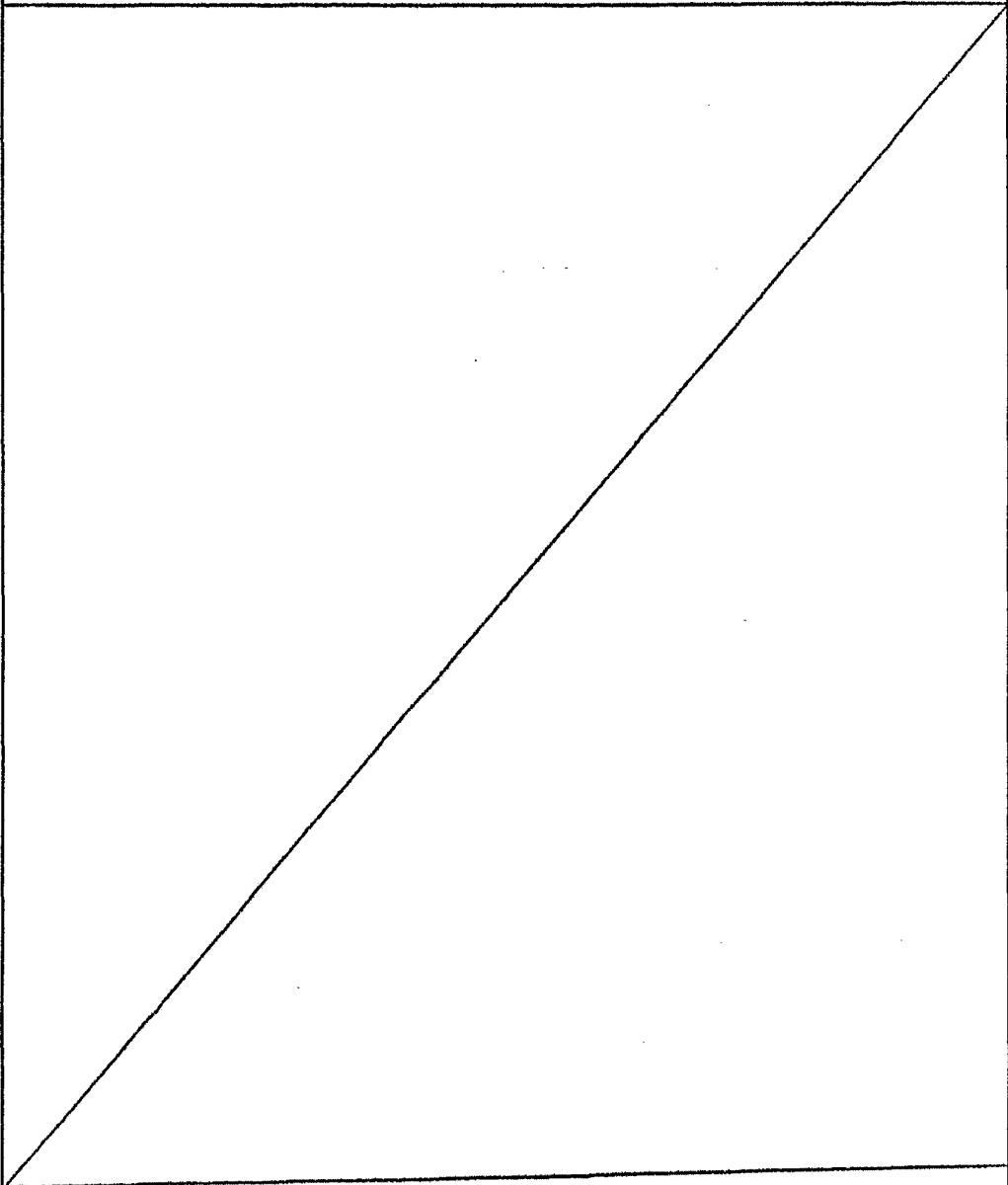
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

1	
5	1.- Procedimiento para la obtención de olefinas, en dos etapas, en que en la primera etapa se hidruran fracciones pesadas de petróleo en presencia de hidrogeno y de un catalizador de hidruración y en la segunda etapa se fraccionan típicamente las fracciones hidruradas en presencia de vapor de agua, <u>caracterizado</u> porque se aplica un catalizador de hidruración, libre de soporte, que consiste en elementos del grupo secundario VI hasta VIII del sistema periódico en forma de los metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o complejos de organo-metal o sus mezclas.
10	2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Co-Ro-S.
15	3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Ni-U-S.
20	4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la temperatura de hidruración está situada entre 100 y 500°C, preferentemente entre 200 y 400°C.
25	5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la presión de hidruración está situada entre 10 y 300 bar, preferentemente entre 15 y 150 bar.
30	6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se aplica una fracción de petróleo, cuyo alcance de ebullición está situado entre 190 y 380°C.
	7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se aplica una fracción de petro

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

leo, cuyo alcance de ebullición está situado entre 380 y 700°C.

8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la velocidad horaria en el espacio de las fracciones de petróleo está situada entre 0,2 a 10 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 0,5 a 6 h<sup>-1</sup>.

9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las fracciones hidruradoras se fraccionan térmicamente a una temperatura entre 700 y 900°C, una presión de 1 a 4 bar, un tiempo de permanencia de 0,01 hasta 1 segundo y una dilución de vapor de 0,2 hasta 4,0 kg. de vapor de agua/kg. hidrocarburos.

10.- "Procedimiento para la obtención de olefinas"  
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva. Consta de 10 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 MAYO 1978

CARLOS ROEB  
P. P.  
Fdo.: Pedro Matamoros