



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de Universal Oil Products Co., residente en CHICAGO, Illinois (Estados Unidos de América), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO CATALÍTICO DE COMBUSTIBLES PARA MOTORES", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere más particularmente al tratamiento de combustibles para motores, de poco poder antidetonante, como las gasolinas de obtención directa producidas de los crudos parafínicos, aunque también el mismo invento puede aplicarse para  
5 mejorar el carácter antidetonante de fracciones correspondientes de gasolina de mejores características antidetonantes, como las gasolinas procedentes de crudos de base nafténica, y de los procesos del cracking.

En un sentido más específico, el invento se refiere a un procedimiento especial catalítico de cracking o reformación, el cual  
10 se realiza preferentemente a presiones atmosféricas ordinarias, pero, también en algunos casos, puede realizarse a presiones moderadamente superiores a la atmosférica, y constituye una mejora de las operaciones usuales de reformación, a alta presión, de las  
15 gasolinas, ya que sólo se presenta un mínimo de reacciones ordinarias crackinizadoras, y los rendimientos en productos de elevado carácter antidetonante son más elevados. Otros objetos y ventajas del presente procedimiento se irán viendo en la siguiente descripción de sus detalles esenciales.

20 Por regla general, el poder antidetonante de una mezcla de hidrocarburos para combustibles de motores aumenta al aumentar su contenido en compuestos olefínicos y cíclicos (particularmente aro-



máticos), aunque esta regla no puede darse como absoluta, ya que los experimentos, hechos sobre compuestos puros, han demostrado que el carácter antidetonante de estos compuestos es también una función de factores tales como la longitud de la cadena lineal de los hidrocarburos parafínicos, de la posición del enlace doble en las olefinas correspondientes, del grado de saturación parcial o completa de los hidrocarburos cíclicos y de la presencia de pequeñas cantidades de substancias que pueden ejercer una influencia aceleradora o retardatriz sobre el grado de combustión de los combustibles. Por consiguiente, aunque en general puede establecerse que el carácter antidetonante de un combustible se aumenta por pérdida de hidrógeno con ocasión de formarse hidrocarburos olefínicos y cíclicos, como ocurre en una operación reformadora, pueden también tener lugar otras reacciones, cuya marcha no es tan bien conocida o tan bien definida, a saber: la isomerización, que supone la formación de hidrocarburos saturados de cadena ramificada y de hidrocarburos no saturados, y la formación de hidrocarburos de carácter mixto de cadena recta mixta y cíclico.

En una forma específica de ejecución, el presente invento comprende el tratamiento de combustibles para motores o de fracciones de los mismos en estado calentado de vapor, a temperaturas y durante períodos de tiempo con los que sólo se producirá un cracking relativamente pequeño en ausencia de catalizadores, en presencia de catalizadores constituidos esencialmente por óxidos de magnesio que sirven de soporte a adiciones sucesivas de cromato de plomo y sulfato de cinc, como activadores.

Se ha descubierto que, empleando un material catalítico de contacto del carácter anterior, el proceso reformador es esencialmente un proceso de deshidrogenación (el gas formado se caracteriza por un contenido relativamente elevado de hidrógeno) y puede verificarse a temperaturas ordenadas, desde un minimum al que se origina una deshidrogenación perceptible hasta un maximum que corresponde a una formación excesiva de gas. A las temperaturas más elevadas, la reac-



ción ya no es substancialmente una deshidrogenación. El presente procedimiento catalítico debe distinguirse de los procedimientos ordinarios reformadores no catalíticos en el carácter más específico de las reacciones que tienen lugar, ya que, en el sentido ordinario, el cracking es relativamente escaso, pues en éste se forman grandes cantidades de metano y de otros hidrocarburos gaseosos, lo que indica la disociación o ruptura de las cadenas de carbono.

En el presente caso, los catalizadores, que se prefieren para activar selectivamente la deshidrogenación con preferencia a las reacciones ordinarias de cracking, se han compuesto como resultado de un gran número de experimentos, tanto con sustancias catalíticas simples como con sustancias complejas que poseen una acción deshidrogenadora sobre diversos tipos de hidrocarburos tales como los que se hallan en las rracciones producidas en la destilación del petróleo y otras mezclas de hidrocarburos oleaginosos que se presentan en la naturaleza. La norma para apreciar si es aceptable un catalizador deshidrogenador es la de que pueda desprender hidrógeno sin provocar ninguna separación de carbono o escisión de los enlaces entre átomos de carbono. Según la idea del presente invento, se ha descubierto ser muy ventajosas y eficaces las mezclas de catalizador constituidas por grandes cantidades de óxido de magnesio y menores cantidades de cromato de plomo y sulfato de cinc. Las cantidades combinadas de cromato de plomo y sulfato de cinc no serán, en la práctica, superiores al 10%, en peso, de la magnesia utilizada para preparar los catalizadores. Mientras el óxido de magnesio solo es un catalizador reformador valioso, la tendencia a la eliminación o disociación selectiva del hidrógeno se ha descubierto, por un lado, que se aumenta y, por otro, que la tendencia a depositar carbono se disminuye empleando los dos compuestos mencionados, de suerte que la acción deshidrogenadora se hace más decidida y eficaz.

El mineral magnesita, del que se prepara convenientemente el



óxido de magnesio para tener el material básico del presente tipo  
90 de catalizadores, se lo encuentra más comúnmente formando masas,  
o en variedad terrosa y raras veces en estado cristalino, siendo  
de ordinario los cristales romboédricos. En muchas magnesitas na-  
turales, el óxido de magnesio puede estar reemplazado, en algunos  
tantos por ciento, por el óxido ferroso. El mineral es bastante fre-  
95 cuente y puede obtenerse, en cantidad, en condiciones ventajosas. El  
compuesto puro comienza a descomponerse, para formar el óxido, a  
una temperatura de 350°C, aunque el grado de descomposición sólo  
alcanza un valor práctico a temperaturas considerablemente más  
elevadas, ordinariamente del orden de 800°C a 900°C. Este mineral  
100 se relaciona con la dolomita, el carbonato mixto de calcio y mag-  
nesio, aunque este último mineral no presta tan buenos servicios  
como la magnesita relativamente pura, en el presente caso. El car-  
bonato de magnesio, preparado por precipitación o por otros medios  
químicos, puede emplearse alternativamente en lugar del mineral  
105 natural, siempre que se le trabaje en partículas más o menos com-  
pactas que conserven su forma, porosidad y demás características  
físicas, durante el servicio.

Según el presente invento, las substancias promotoras, que  
habrán de emplearse para mejorar la actividad catalítica del óxi-  
110 do de magnesio en la reformación de las gasolinas, son el cromato  
de plomo y el sulfato de cinc, pues, por extensos ensayos, se ha  
comprobado que el uso combinado de estos dos compuestos químicos  
ejerce un efecto activador particularmente bueno. La razón de  
este particular efecto de los dos compuestos no puede explicarse  
115 enteramente basándose en principios químicos, como tampoco lo que  
ocurre con la actividad de otros catalizadores, que empíricamente  
se ha descubierto que sirven para activar reacciones determinadas.  
Sin embargo, parece ser que, cuando las dos sales se emplean con-  
juntamente, se alarga considerablemente la vida del catalizador,  
120 ya que la presencia del cromato de plomo produce una mayor acti-  
vidad en los primeros períodos del empleo y permite al catalizador



alcanzar su mayor eficacia en un tiempo más breve, mientras que el sulfato de cinc comienza a actuar más lentamente y aumenta en eficacia al disminuir gradualmente la de la otra sal, de suerte  
125 que puede decirse que el cromato de plomo actúa más en los primeros períodos de su empleo y el sulfato de cinc actúa más en los últimos períodos.

Para preparar óxido de aluminio como material básico para obtener catalizadores reformadores, el carbonato correspondiente,  
130 obtenido de fuentes naturales o por precipitación, por aglutinación y tamización, se calienta, preferentemente, durante períodos variables de tiempo, a temperaturas próximas a los 800°C, lo que asegura la descomposición de la mayor parte del carbonato en óxido. Las condiciones de temperatura y tiempo empleadas en la calcina-  
135 ción de cualquier carbonato especial dependerá, en alto grado, de sus propiedades físicas, y, en menor grado, de su composición química por lo que se refiere al agua combinada y adsorbida y a sus diversas impurezas. La magnesita puede a veces contener varios tantos por ciento de óxido ferroso en mezcla isomorfa con el óxi-  
140 do de magnesio, y, como en la naturaleza se presenta en una variedad más dura y más compacta que el carbonato precipitado, podrá requerir condiciones diferentes de tiempo y temperatura para reducirla, esencialmente toda, en el óxido perseguido.

El óxido mineral de magnesio puede a veces emplearse (conocién-  
145 dose este óxido con el nombre de periclasa), siempre que sea fácilmente utilizable y lo permitan sus propiedades físicas lo mismo que su contenido de impurezas. Este material se presenta en forma granular o en cristales definidos cúbicos u octaédricos y, en algunos casos, puede contener, además de materiales de ganga silíceas  
150 relativamente inertes, pequeñas cantidades de hierro y manganeso, reemplazando una porción del magnesio.

Al preparar los compuestos catalíticos del carácter y composición preferidos, el siguiente es el procedimiento más sencillo



y generalmente el preferido. Se calcina magnesita natural a tem-  
155 peraturas desde 800°C a 900°C para obtener un material que con-  
tiene un elevado porcentaje de óxido de magnesio, moliéndose lue-  
go el material calcinado, para producir gránulos de relativamente  
pocas mallas, y, luego, éstos reciben las cantidades necesarias  
de compuestos promotores, mediante precipitación y adsorción su-  
160 cesivas de disoluciones acuosas de las sales. El óxido de magne-  
sio resultante de la calcinación posee una elevada capacidad adsor-  
bente de los materiales activadores, y fácilmente fija los porcen-  
tajos requeridos de las sustancias promotoras cuando se disuelven  
en las disoluciones acuosas o se precipitan de ellas. Para asegu-  
165 rar la absorción completa de las sales de sus disoluciones y, al  
mismo tiempo, una distribución uniforme sobre los gránulos de  
óxido de magnesio, estos últimos pueden incorporarse a disoluciones  
relativamente diluídas de las sales, y las disoluciones pueden  
luego concentrarse hasta que se alcance un punto crítico corres-  
170 pondiente a la eliminación completa del material disuelto. En  
este punto, el disolvente puede eliminarse por filtración o por  
compresión o evaporación mediante calor. Más detalles preferidos  
del procedimiento se explicarán en el ejemplo después aducido. El  
método exacto o el orden de incorporar los dos promotores juntos  
175 al óxido de magnesio no constituye una característica especial del  
presente invento, y puede seguirse cualquier modo de operar que se  
le ocurra a las personas habituadas a las preparaciones catalíticas  
y procesos químicos ordinarios. Sin embargo, como regla general, se  
obtienen los mejores materiales por adiciones sucesivas de, primera-  
180 mente, el cromato de plomo y, luego, del sulfato de cinc. Invirtien-  
do el orden de la deposición sobre los gránulos de óxido de magnesio,  
se produjeron catalizadores de un valor inferior.

El presente tipo de catalizadores puede emplearse en cual-  
quiera de los tipos ordinarios de trabajo comunes a las instala-  
185 ciones industriales de reformación, o pueden utilizarse tipos es-  
peciales de instalaciones. La mayoría de las instalaciones refor-



madoras, que trabajan en la actualidad, son del tipo de serpentín y cámara, en la que el aceite que se ha de crackinizar se hace pasar a través de un elemento tubular continuo y se pone, más o  
190 menos rápidamente, a una temperatura a la que el grado de las reacciones de conversión es suficientemente elevado para fines industriales. Luego los productos calentados se conducen, de ordinario, a una zona ensanchada de reacción, en la que se completan substancialmente las reacciones de conversión. Siguiendo esta cá-  
195 mara o zona, los restantes elementos de la instalación se destinan al fraccionamiento de los productos con eliminación de los destilados ligeros como productos de cabeza, a volver al ciclo las fracciones intermedias y parcialmente transformadoras, y a eliminar el residuo pasado y fácilmente carbonizable. En estas  
200 instalaciones, el catalizador se coloca más convenientemente en la cámara de reacción, como un material de relleno, comúnmente en forma de cilindros u otros cuerpos previamente modelados o de gránulos de unas 2 a 4 mallas por cm.

Aunque es característico del presente procedimiento el que  
205 los catalizadores particulares preferidos pueden utilizarse en la marcha ordinaria del equipo reformador, se los puede también emplear en instalaciones especiales suprimiendo, por ejemplo, la cámara de reacción y colocando el catalizador en los tubos de un calentador de serie continua.

210 El orden de temperatura preferida para el procedimiento es de 400 a 750°, aunque el orden más generalmente utilizable es el de 500 a 600°. En la mayoría de los casos, se emplean con preferencia temperaturas de unos 540°C o ligeramente superiores. La presión preferida es, de ordinario, esencialmente la atmosférica  
215 o sólo suficientemente superior a ésta, para vencer el rozamiento de la corriente a través de los aparatos. Este factor, sin embargo, puede variarse, según el carácter de la gasolina sometida a la reformación y el grado requerido de ésta. En algunos casos, una presión relativamente elevada superior a la atmosférica puede, en



220 general, dar los mejores resultados totales por lo que toca al  
paso, al rendimiento y a la calidad del producto. Se ha descubierto  
que son satisfactorios tiempos de contacto inferiores a 20 segun-  
dos, y, en general, se prefieren tiempos de contacto de 3 a 5 se-  
gundos.

225 El siguiente ejemplo se trae para indicar el carácter general  
de los resultados que pueden esperarse al seguir el presente pro-  
cedimiento para reformar la gasolina de pequeño poder antidetonan-  
te, aunque los datos señalados no se pretende que limiten indebida-  
mente el objeto del invento.

230 Al preparar el catalizador para una operación reformadora, 100  
partes, en peso de magnesita calcinada (a 800°C durante una hora)  
de 2,4 a 4 mallas por cm., se trató con 200 partes, en peso, de  
disolución de bicromato potásico al 5,0%, al punto de ebullición,  
durante una media hora. Luego se filtró el líquido, y la magnesia  
235 se secó a 300°C. Después de secar, las partículas de magnesia se  
trataron con 200 partes, en peso, de disolución de acetato de plomo  
al 7,5%, al punto de ebullición, durante una media hora. Después de  
filtrar el líquido, el catalizador se lavó radicalmente con agua des-  
tilada y luego se secó a 300°C. 75 partes, en peso, de esta prepara-  
240 ción se trataron con 150 partes, en peso, de disolución de sulfato  
de cinc al 25%, durante una media hora y al punto de ebullición de  
la disolución. Luego se filtró el líquido, y el catalizador se secó  
durante varias horas a 300°C, y, finalmente, a 600°C durante una ho-  
ra.

245 Las partículas de catalizador se colocaron en una cámara de  
tratamiento constituida por un cilindro vertical, y los vapores  
de una fracción de nafta de Pensilvania, con punto de ebullición  
inicial de 130°C y punto final de ebullición de 225°C, se hicieron  
pasar directamente a través de dicha cámara, a una temperatura de  
250 500°C, a la presión atmosférica y durante un tiempo de contacto de  
4 segundos. La fracción obtenida de nafta, que estaba constituida  
por el 92% del material inicial, poseía un número octano de 70,  
frente a un número primitivo de 40, de la nafta no tratada. La pér-



dida se debió completamente a la formación de gas, poseyendo éste un peso medio molecular de 10, que indica la presencia de porcentajes relativamente grandes de hidrógeno. La actividad del catalizador permaneció substancialmente constante durante un período de cinco días, después del cual se regeneró a su valor prácticamente primitivo, mediante oxidación con aire a la temperatura de tratamiento, observando la precaución de limpiar, con vapor, la torre, antes de introducir el aire.

La naturaleza del invento y una idea de los resultados que pueden esperarse de su práctica se deducen claramente de la precedente descripción y de los ejemplos, aunque ni una ni otros se han de considerar como inevidentemente limitadores.

NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para el tratamiento catalítico de combustibles para motores, con objeto de mejorar su carácter antidetonante, caracterizado por que dichos combustibles para motores, o una fracción de combustibles para los mismos, se somete, a temperaturas elevadas y a presión superior a la atmosférica o esencialmente igual a ésta, al contacto con catalizadores granulares, constituidos por óxido de magnesio que sirve de sostén a adiciones sucesivas de cromato de plomo y sulfato de cinc.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que el combustible para motores, o una fracción del mismo, se somete, a elevada temperatura, del orden de 450 a 700°C, al contacto con los catalizadores granulares constituidos por óxido de magnesio que sirve de soporte a adiciones sucesivas de cromato de plomo y sulfato de cinc.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado por que el combustible para motores, o una fracción del mismo, se somete, a temperaturas elevadas, durante un tiempo del orden de 3 a 20 segundos, al contacto con los cataliza-



285 dores granulares constituidos por óxido de magnesio, los cuales  
sirven de soporte a adiciones sucesivas de cromato de plomo y  
sulfato de cinc.

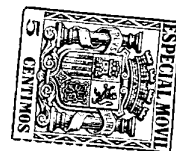
4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
los puntos precedentes, caracterizado por que el combustible para  
290 motores, o una fracción del mismo, se somete al contacto con cata-  
lizadores granulares constituidos por carbonato calcinado de magne-  
sio, que sirve de soporte a adiciones sucesivas de cromato de plomo  
y sulfato de cinc.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
295 los puntos precedentes, caracterizado por que el combustible para  
motores, o una fracción del mismo, se somete al contacto con cata-  
lizadores granulares constituidos por magnesita calcinada que sir-  
ven de soporte a adiciones sucesivas de cromato de plomo y sulfato  
de cinc.

300 6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
los puntos precedentes, caracterizado por que el combustible para  
motores, o una fracción del mismo, se somete al contacto con los ca-  
talizadores granulares constituidos por óxido de magnesio, que sir-  
ven de soporte a adiciones sucesivas de cromato de plomo y sulfato  
305 de cinc, siendo el porcentaje total, en peso, de los compuestos  
agregados menor que el 10% del peso del óxido de magnesio.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
los puntos precedentes, caracterizado por que el combustible para  
motores, o la fracción del mismo, se somete a temperaturas elevadas,  
310 desde 500 a 600°C, y a presión sólo ligeramente superior a la atmos-  
férica, al contacto con los catalizadores granulares compuestos, du-  
rante un tiempo del orden de 3 a 5 segundos.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera  
de los puntos precedentes, caracterizado por que el combustible  
315 para motores, o la fracción del mismo, se somete a catalizadores  
constituidos por óxido de magnesio, los cuales sirven de soporte  
a adiciones sucesivas de cromato de plomo y sulfato de cinc, dando



a dichos catalizadores formas de tamaño predeterminado, bien por  
tratamiento de granulaci3n, bien de compresi3n, por ejemplo com-  
320 primi3ndolos en bolitas, o expuls3ndolos por orificios.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO  
CATAL3TICO DE COMBUSTIBLES PARA MOTORES", como queda descrito en  
la presente Memoria y caracterizado en la anterior nota.

Madrid, 22 de Junio de 1937.