



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de: U n i v e r s a l O i l P r o d u c t s C o., residente en Chicago, (Estados Unidos de América), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LAS CARACTERÍSTICAS ANTIDETONANTES DE LOS ACEITES DE HIDROCARBURO", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a un procedimiento para aumentar las características antidetonantes de un aceite de hidrocarburo que comprende fracciones del orden de ebullición de la gasolina, y más particularmente al tratamiento de combustibles de bajo poder antidetonante para motores, como las gasolinas de obtención directa producidas de aceites parafínicos, aunque dicho procedimiento puede también aplicarse para mejorar el poder antidetonante de fracciones de gasolina de otras procedencias, por ejemplo las de los aceites crudos de base nafténica, y de los procesos de cracking.

En un sentido más específico el invento se refiere a un proceso catalítico que puede verificarse a presiones atmosféricas ordinarias, y el cual constituye una mejora de la operación reformadora usual de alta presión de las gasolinas, en que se presenta un mínimo de cracking, en el sentido ordinariamente aceptado de este término, y los rendimientos en productos perseguidos son más elevados en las condiciones correspondientes. Otros objetos y ventajas aparecerán en la siguiente descripción de la naturaleza del procedimiento.

Por regla general, el poder antidetonante de una mezcla de



combustibles de hidrocarburos, para motores, aumenta con su contenido en compuestos olefínicos y cíclicos (particularmente aromáticos). Esta regla no puede establecerse como absoluta, ya que experimentos con compuestos puros han demostrado que el poder antidetonante es también una función de factores tales como la longitud de la cadena lineal en los hidrocarburos parafínicos, de la posición del doble enlace en las correspondientes olefinas, del grado de saturación, parcial o completa, de los hidrocarburos cíclicos y de la presencia de pequeñas cantidades de sustancias que pueden ejercer una influencia aceleradora o retardatriz sobre el grado de combustión del combustible. Aunque puede establecerse en general que el poder antidetonante de una mezcla de combustibles de hidrocarburos se aumenta por pérdida de hidrógeno en las reacciones de descomposición de cualquier carácter, también otras reacciones pueden tener lugar, tales como la isomerización que comprende la formación de hidrocarburos saturados y no saturados de cadena ramificada, y la formación de hidrocarburos de un carácter mixto de cadena recta y cíclico. Las reacciones comprendidas en los tratamientos del presente procedimiento son aparentemente distintas de las que se presentan en las operaciones ordinarias de cracking.

En una forma específica de ejecución, el presente invento comprende el tratamiento de combustibles de hidrocarburos, para motores, en estado vaporoso calentado a temperaturas y durante períodos de tiempo, con los que esencialmente no se presenta cracking en ausencia de catalizadores, en presencia de catalizadores de óxido aluminico activado, que comprenden hidróxido aluminico precipitado, purificado y calcinado, comprendiendo también, el procedimiento, la regeneración de los catalizadores debilitados, por tratamiento con oxígeno o gases que lo contienen, cuando depósitos alquitranosos o carbonosos los han tornado inactivos.

El óxido de aluminio, que dentro del objeto del presente invento se ha de emplear como catalizador, debe prepararse de un



modo definido si se ha de asegurar una buena actividad catalítica. Es de importancia primaria que los catalizadores preparados de óxi-
do de aluminio se purifiquen de sales ocluidas o absorbidas, y que
sólo se calienten hasta una cierta temperatura máxima, para impe-
dir su deshidratación completa. El método preferido de producción
es el precipitar hidróxido de aluminio de disoluciones de sales
de éste, como alumbres, aluminatos, etcétera, en condiciones que
conduzcan a la formación de precipitados más o menos granulares y
fácilmente lavables, empleando, en el caso de los alumbres, agen-
tes precipitantes como hidróxido de amonio, álcalis cáusticos y
carbonatos de los metales alcalinos, y, en el caso de los alumina-
tos, ácidos minerales diluidos. El método de precipitarlo del alu-
minato de sodio, por incorporación de ácido sulfúrico diluido, es
conveniente y eficaz. El precipitado obtenido es bastante compacto
y puede lavarse fácilmente por decantación antes de filtrarlo, em-
pleando agua a la temperatura de ebullición. Mediante desintegra-
ción y lavados repetidos de los precipitados con filtración inter-
media, se prepara un hidróxido que está prácticamente exento de
otras sales.

El hidróxido precipitado se calcina luego a temperaturas den-
tro del orden aproximado de 400 a 500°C y sólo durante tal tiempo
que pueda emplearse sin hacer insoluble el material a temperaturas
ordinarias en disoluciones alcalinas moderadamente concentradas y
en ácido sulfúrico diluido. El contenido de agua, del material
preparado de este modo, se encuentra de ordinario dentro del orden
de 5 a 10% y puede corresponder a un cierto porcentaje del mono-
hidrato que tiene la fórmula $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ó $AlO(OH)$.

La experiencia indica que el catalizador de óxido de alumi-
nio preparado en condiciones distintas a las descritas, es nota-
blemente inferior en sus propiedades catalíticas. Así, la calci-
nación de los minerales oxidicos naturales, cuyos nombres y fór-
mulas se señalan más abajo, no habrá de producir catalizadores del



85 mismo tipo que los resultantes de la purificación y calcinación cui-
dadosas del hidróxido precipitado.

MINERALES OXIDICOS DEL ALUMINIO

	Diásporo	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
	Bauxita	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$
90	Gibbsita	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

De modo análogo, la calcinación directa de otras sales, como los sulfatos, los cloruros hidratados, el nitrato, etcétera y la preparación del óxido por oxidación directa del metal, no habrá de
95 producir catalizadores comparables con el tipo preferido en el presente procedimiento.

El tipo de instalación o equipo que puede emplearse en la des-
hidrogenación catalítica y reformación de gasolina, según el presen-
te procedimiento, en instalaciones industriales, es relativamente
100 sencillo y puede estar constituido únicamente de calentadores tubu-
lares ordinarios de construcción y capacidad adecuadas para con-
tener el catalizador y permitir el paso de los vapores de aceite
a través del mismo, sin ningún descenso demasiado grande de presión.
Puede ser conveniente utilizar los vapores de los alambiques
105 o equipos fraccionadores, y sobrecalentarlos, si es necesario, an-
tes de su paso por encima o a través de las partículas catalíticas,
en una cámara no calentada, o esta cámara puede calentarse exterior-
mente. En cualquier caso, los vapores de la cámara de catalizador
pueden ulteriormente fraccionarse o enfriarse y condensarse en su
110 conjunto, después de lo cual se los puede estabilizar eliminando
cualquier exceso de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, co-
mo el propano y butanos, y someterse a cualquier otro tratamiento
ligero que pueda ser necesario para producir una gasolina refinada
estable. La finura del material de contacto y el empleo de materia-
115 les espaciadores inertes incorporados se determinarán atendiendo
al grado de tratamiento necesario para lograr un aumento dado en



el número octano en los vapores de aceite que se sometan al trata-
- miento. La finura del catalizador más conveniente, en cualquier ca-
so dado, será grandemente un asunto de ensayo, aunque los catalizado-
120 res en forma de partículas entre 4 y 12 mallas por cm. o partículas
todavía más gruesas han dado buenos resultados. Las operaciones pue-
den conducirse en forma continua, empleando cámaras de catalizador
conectadas en paralelo que permitan el empleo de una cámara durante
un período de tiempo correspondiente a la actividad efectiva del ca-
125 talizador, en tanto que los catalizadores en las otras cámaras se
regeneren mediante aire u otros gases que contengan oxígeno.

El grado de temperatura aplicable generalmente para los trata-
mientos en conformidad con el presente invento es de 450 a 650°C,
aunque el grado generalmente más conveniente es de 475 a 540°C y
130 la temperatura preferida de trabajo es de unos 490 a 525°C. Se ha
descubierto que, en los tiempos relativamente breves empleados
(ordinariamente inferiores a 5 segundos), en ausencia de cataliza-
dores no se efectúa esencialmente ninguna acción crackinizadora o
refinadora sobre los vapores de gasolina cuando sólo se los calien-
135 ta a presión atmosférica dentro de los órdenes de temperatura más
adecuada, arriba citados. Sin embargo, en presencia de los catali-
zadores preferidos de óxido de aluminio, se ha notado una mejora
definida en el poder antidetonante aumentado y un descenso en el
contenido de gomas y azufre. El presente tipo de catalizador favo-
140 rece también la reacción desulfuradora en un grado bastante más
considerable, y por un período de tiempo mayor que la mayor par-
te de los catalizadores empleados para los mismos objetos gene-
rales.

El tiempo de contacto, de los vapores de hidrocarburos con
145 los catalizadores comprendidos dentro del objeto del presente in-
vento, es generalmente pequeño y comunica una elevada capacidad a
cualquier instalación dada que pueda emplearse. Generalmente son
suficientes tiempos de contacto desde 2 a 20 segundos, aunque



150 pueden emplearse otros mayores en casos extremos, dependiendo del catalizador y de los resultados perseguidos.

155 Como ejemplo de la preparación de un catalizador y de su empleo y regeneración en el refinado de una nafta, se trae el siguiente como típico. Se preparó un catalizador de óxido de aluminio de una disolución de 500 partes, en peso, de sulfato aluminico cristalizado en 1.500 partes, en peso, de agua. Se precipitó el hidróxido de aluminio agregando 5.000 partes de una disolución de amoníaco al 20% a una temperatura de 50°C, agitándose la disolución durante la incorporación del precipitante, y empleándose media hora en su incorporación. El precipitado se calentó nuevamente durante media hora con disolución de amoníaco a 60°C y finalmente se lavó radicalmente con agua. Luego, las partículas lavadas se calentaron cuidadosamente a unos 200°C, para eliminar el agua arrastrada mecánicamente y absorbida, y después se calentaron a una temperatura de 400°C en una corriente de aire hasta que alcanzaron un peso constante como se apreciaba por no desprenderse más agua.

170 Partículas de 4 a 12 mallas por centímetro del catalizador, preparadas por el método señalado en el párrafo precedente, se emplearon para tratar una fracción intermedia de nafta mejicana con un punto inicial de ebullición de 160°C, un punto final de ebullición de 213°C, un número octano de 18, y un contenido de azufre de 0,27%. Los vapores de esta nafta se hicieron pasar sobre el catalizador a 500°C y a la presión atmosférica. La nafta obtenida poseía un número octano de 54 y un contenido de azufre de 0,03%, siendo el rendimiento de 92,4% del material inicial. Las pérdidas se debieron completamente a la formación de gas y éste poseía un peso molecular medio de 12,1%, lo que indicaba una cantidad considerable de hidrógeno.

180 La actividad del catalizador, empleado en el ejemplo, aumentó durante 4 días de servicio, y, en este y otros casos, se observó



215 somete a la acción de un catalizador de óxido de aluminio a una temperatura superior a 450°C e inferior a 650°C, durante un período de tiempo de, aproximadamente, dos segundos hasta 20 segundos, comprendiendo dicho catalizador un hidróxido de aluminio precipitado y calcinado, esencialmente libre de sales ocluidas y absorbidas, y conteniendo de 5 a 10% de agua.

220 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que el aceite de hidrocarburo se somete a la acción de un catalizador de óxido monhidratado de aluminio, constituido por un hidróxido de aluminio precipitado, purificado y calcinado.

225 3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado por que el aceite se somete a la acción del catalizador de óxido de aluminio a una temperatura superior a 495°C, e inferior a 540°C, y a una presión atmosférica durante un período de tiempo superior a 2 segundos e inferior a 20 segundos.

230 4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por que el catalizador de óxido de aluminio, constituido por un hidróxido aluminico precipitado y calcinado, se somete, después que se debilita su eficacia, a un procedimiento regenerador, mediante contacto con oxígeno o gases que lo contienen, a una temperatura no esencialmente superior a la temperatura empleada en el tratamiento de dicho aceite
235 con el indicado catalizador, después de lo cual el catalizador regenerado se emplea de nuevo para el tratamiento de aceites de hidrocarburo.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LAS CARACTERISTICAS ANTIDETONANTES DE LOS ACEITES DE HIDROCARBURC" como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 31 de Agosto de 1937.