



144290

Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invencion 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, Illinois (Estados Unidos de America), por " UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DE OCTENOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a un procedimiento especial adaptado para la producción de octanos, por la hidrogenacion de octenos y particularmente aquellos octenos o fracciones de octeno producidos como dímeros de butenos.

5 El presente invento comprende el empleo de condiciones muy específicas de trabajo que permiten la conversión mas eficaz de hidrocarburos monoolefínicos normalmente líquidos, hirvientes dentro del orden aproximado de los octenos, en las parafinas correspondientes, sin alteracion sustancial en la estructura de las moléculas.

10 Las condiciones que despues se especificar~~an~~ se han deducido de un gran cúmulo de trabajos experimentales, y se consideran que son las mejores.

En la actualidad, se observa gran interés en la producción de combustibles para aviación que satisfagan los severos requisitos impuestos respecto a la volatilidad y estabilidad con relación a la formación de gomas, y a un valor elevado antidetonante, que permita emplearlos en las severas condiciones de trabajo encontradas en altitudes elevadas, que comprenden bajas temperaturas y elevadas presiones de sobrecarga. Se han descubierto mezclas de hidrocarburos relativamente pocas en número que cumplan todos estos requisitos, y al presente se ha concentrado el interes en una producción aumentada de isoctanos, principalmente de 2,2,3-trimetilpentano y 2,2,4-trimetilpentano. Estos compuestos se producen muy fácilmente median-

15

20



te polimerización controlable de butenos existentes en las llamadas  
 fracciones de butano-buteno, obtenibles de gases crackinizados, se-  
 25 guida de hidrogenación de la fracción dímica, para producir octanos.  
 Teniendo presente el elevado coste de los materiales de partida y  
 los rendimientos limitados al presente disponibles, todo procedi-  
 miento que mejore el rendimiento general de la fase hidrogenadora  
 encierra un interes inmediato, y el presente invento es una contri-  
 30 bución a este objeto.

En una forma específica de ejecución, el presente invento compren-  
 de la producción de octanos por hidrogenación de octenos, en fase de  
 vapor, en contacto con catalizadores compuestos, preparados de manera  
 especial y que contienen níquel reducido, mientras que se empleen re-  
 35 laciones definitivamente limitadas entre la temperatura, presión, exce-  
 so de hidrógeno, sobre el requerido para la completa saturación de  
 las olefinas, y velocidades espaciales definidas.

En otra forma de ejecución, el invento puede comprender el empleo  
 de catalizadores comprendiendo níquel reducido y cobre reducido, ha-  
 40 ciendo la presencia de cobre que los catalizadores gastados se reactivan  
 mas facilmente, como se vera en los siguientes ejemplos.

Se ha descubierto que la hidrogenación mas eficaz de los octenos  
 con condiciones de temperatura y presión mínimas se logra empleando  
 lo que puede llamarse un catalizador compuesto conteniendo níquel redu-  
 45 cido de una composición mas definida y producido por una sucesión pre-  
 ferida de fases. La composición total del catalizador se da a continua-  
 ción:

	Níquel total	62,0%
	Oxígeno en óxido de níquel (NiO)	4,0%
	Grafito	6,0%
50	Tierra de infusorios	28,0%
		<hr/>
		100,0%

Debe entenderse que la composición del catalizador arriba dada puede  
 variarse, dentro de los límites razonables, sin separarse del objeto  
 del invento. Sin embargo, cuando la producción del material catalítico  
 55 preferido se lleva debidamente, se descubre, en general, que el análi-



sis anterior representa, con gran aproximación, la composición del material acabado.

El método general de preparación del catalizador comprende las siguientes fases: Se suspende tierra de infusorios en una disolución acuosa de sulfato de níquel relativamente diluída, y una disolución de carbonato de sodio saturada y caliente se incorpora gradualmente con agitación constante, escogiéndose las proporciones de tierra de infusorios, sulfato de níquel y carbonato de sodio, de manera que, después de lavar y secar los precipitados, de apilotar con grafito y de reducir con hidrógeno, se obtenga una composición correspondiente a la antes señalada. Unicamente es necesario emplear carbonato de sodio comercial puro y sulfato de níquel en la precipitación primera, aun cuando para obtener óptimos resultados las reacciones se verifican en agua destilada, que puede obtenerse por condensación de vapor de instalaciones ordinarias. Como regla general, se emplea un exceso considerable de carbonato de sodio correspondiendo a, aproximadamente, 1,7 moléculas por 1 molécula de sulfato de níquel anhidro. Es importante que la temperatura de la suspensión de tierra de infusorios y de la disolución de sulfato de níquel se mantenga baja y, por consiguiente, que la disolución de carbonato de sodio saturada y caliente se agregue gradualmente, de manera que se evite todo aumento, perceptible de temperatura.

El precipitado primero se compone de tierra de infusorios, carbonato de níquel é hidróxido níqueloso, correspondiendo la composición de las partículas sin la sílice a la fórmula aproximada,  $2\text{NiCO}_3 \cdot 7\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Es probable que algo del agua de esta fórmula este asociada a la tierra de infusorios. Las cantidades relativas de carbonato, hidróxido y agua dependerán en algun grado de las condiciones del secado.

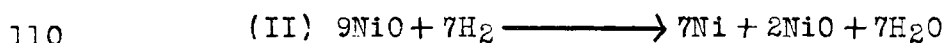
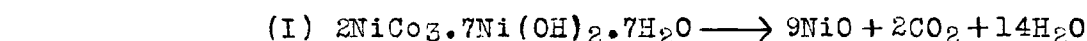
El precipitado seco se mezcla ahora con 4%, de su peso de grafito pulverizado y se apilotona en moldeados pequeños cilíndricos de aproximadamente 5,6 mm de diámetro y 3,2 mm de espesor en cualquier máquina normal de moldeado. La composición aproximada del



material en este punto es la siguiente:

90	Níquel total	40%
	Anhídrido carbónico	7%
	Agua total	20%
	Oxígeno en óxido de níquel (NiO)	11%
	Grafito	4%
	Tierra de infusorios	18%

Los moldeados, que todavía contienen la mezcla de carbonato e hidróxido, se calientan ahora en una corriente de aire o de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 300°C, para eliminar el anhídrido carbónico. A esta temperatura se ha descubierto que no tiene lugar esencialmente ninguna oxidación del grafito. Después de haber efectuado la descomposición del carbonato en el grado requerido, la reducción de los óxidos de níquel se efectúa, a temperaturas crecientes, en una corriente de hidrógeno, hasta que se alcanza una temperatura de aproximadamente 425°C, continuándose la reducción hasta que aproximadamente, el 76% de los óxidos se ha reducido en níquel, lo que da un material que tiene la composición ilustrada en el penúltimo cuadro precedente. Los análisis han indicado que, en la formación de los compuestos catalíticos de la composición preferida, tienen lugar las siguientes reacciones, en las fases decarburadora y reductora:



En las fases de caldeo y de reducción, la porosidad, y por tanto la superficie de contacto de los catalizadores compuestos, se aumenta grandemente y la resistencia al desmenuzamiento de los moldeados se reduce aproximadamente en 50% de su valor primitivo, siendo siempre suficientemente elevada para que los moldeados puedan emplearse en lechos de espesor conveniente en la práctica, sin que se desmenuen produciendo menudos.

El catalizador alternativo, que contiene cobre, tiene la siguiente composición aproximada:



120	Níquel	56%
	Cobre	14%
	Oxígeno en óxidos de níquel y cobre	2%
	Grafito	6%
	Tierra de infusorios	22%

El método general de preparar este catalizador comprende

125 las siguientes fases: la tierra de infusorios se suspende en una di-  
solución acuosa relativamente diluída de sulfato de níquel y de sul-  
fato de cobre en tales proporciones que el níquel y el cobre redu-  
cidos se encuentren presentes en la relación aproximada de 4:1 en  
el catalizador definitivamente preparado, y, poco a poco, con agitación  
130 constante, se agrega una disolución caliente saturada de carbonato  
de sodio, eligiéndose las proporciones de tierra de infusorios, sul-  
fatos metálicos y carbonato de sodio de tal manera que, despues de  
lavar y secar los precipitados, de moldear con grafito y de reducir  
con hidrógeno, se obtenga una composición correspondientemente apro-  
135 ximada a la arriba indicada.

Empleando los catalizadores preparados segun antes se ha des-  
crito, se ha descubierto que las mejores temperaturas de hidroke-  
nacion se encuentran dentro del orden de, aproximadamente 170-215°C  
140 y para que el trabajo sea mas eficaz la hidrogenación se efectuará  
por los métodos de contracorriente en dos fases, con lo que los oc-  
tenos se hidrogenan parcialmente en una primera fase, empleando una  
cantidad de hidrógeno adecuada para realizar la saturación completa,  
y en los que la mezcla de octenos parcialmente hidrogenados se trata  
145 finalmente con suficiente exceso de hidrógeno en la segunda fase.  
Preferentemente los catalizadores se contienen en tubos paralelos de  
diámetro relativamente pequeño entre los cabezales distribuidores,  
estando circundados los tubos de un medio refrigerante, como un lí-  
quido evaporante, para mantener la temperatura dentro de un orden  
150 preciso, ya que las reacciones hidrogenadoras son exótermicas, y debe  
avacuarse calor. Tambien se ha descubierto que, para trabajar mas efi-



cazmente, las velocidades espaciales (que se definen como el volúmen de octenos líquidos admitidos por un volumen dado de espacio catalizador y por hora) se encuentran todas en la proximidad de un valor 4.

155 El adjunto diagrama se obtuvo de los datos obtenidos en una serie de operaciones, en las que se variaron la temperatura, presión y relación de las moléculas de hidrógeno a las moléculas de vapores de octeno. En este diagrama, las presiones máximas permisibles en  $\text{kg/cm}^2$   
160 se han dibujado con líneas de trazos, a lo largo del eje A en relación con las temperaturas mínimas en  $^{\circ}\text{C}$  colocadas a lo largo del eje B, en tanto que las líneas curvas se han provisto de cifras numéricas con la relación de las moléculas de hidrógeno a las moléculas de octeno. El área incluida dentro de las líneas llenas representa  
165 el área preferida de las condiciones de trabajo para la hidrogenación de dos fases mencionadas. Por los límites indicados de esta área, puede verse que para los resultados óptimos no debe excederse de una temperatura de  $216^{\circ}\text{C}$  y que no se logran efectos beneficiosos utilizando presiones superiores a  $14,1 \text{ Kg/cm}^2$ . En la primera fase  
170 de esta operación, la relación de las moléculas de hidrógeno a los octenos es desde  $0,4:1$  a  $0,8:1$ , y en la segunda fase, en la que se efectúa la hidrogenación final y completa, se utilizan relaciones moleculares de  $1:1$  hasta  $1,6:1$ .

El objeto principal en el indicar las relaciones recíprocas de  
175 las presiones y temperaturas, utilizando el diagrama, es el asegurar completamente condiciones de fase de vapor en la mezcla de hidrógeno y vapores de octeno entrante en los tubos catalizadores ya que se necesitan condiciones de fase sencilla para la debida distribución y, por consiguiente, el controlar rigurosamente la temperatura de la mezcla entrante. Por ejemplo, si se emplea una relación del hidrógeno a los vapores de octeno de  $0,6:1$  en la primera fase de hidrogenación con una temperatura de  $199^{\circ}\text{C}$ , se verá, por el diagrama, que no debe excederse de una presión de  $8,44 \text{ Kg/cm}^2$  si se han de asegurar completamente condiciones de fase de vapor. De modo analo-  
180 go para una relación de  $1,4:1$ , que puede emplearse en la fase se-



gunda y final de la hidrogenación, si se utiliza la misma temperatura de 199°C, la presión puede aumentarse hasta 13,2Kg/cm<sup>2</sup> sin peligro de que aparezca líquido y, consiguientemente, de que sea desigual la distribución.

190 Los siguientes ejemplos se traen para indicar los métodos definidos de preparar catalizadores característicos y para manifestar el carácter de los resultados obtenibles con la aplicación del procedimiento empleando estos catalizadores para la hidrogenación de los octenos, aunque no se pretende limitar, por estos datos aducidos, indebidamente el objeto del invento.

195 A continuación se señala un ejemplo específico de la obtención de un catalizador conteniendo níquel. 7,94 Kg de sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) se disolvieron en 303 litros de agua destilada, en frío, y la mezcla se agitó mediante aire comprimido filtrado. A la suspensión bien agitada se incorporaron 0,68 kg de tierra de infusorios. 5.45 kg de sosa calcinada se disolvieron en 200 agua hirviendo, para obtener una disolución prácticamente saturada, y ésta última se incorporó luego, durante un período de media hora, a la suspensión de tierra de infusorios y sulfato de níquel, 205 Después de agitar dos horas, el material suspendido, constituido principalmente por carbonato de níquel depositado sobre los granos de tierra de infusorios, se bombó a una prensa-filtro y se lavó con tres porciones de agua de 189 litros, haciéndose circular a través de la prensa-filtro cada agua de lavado durante aproximadamente dos horas, antes de descargarla. Se separó de la prensa 210 la torta del catalizador, se partió y se agitó nuevamente durante dos horas con otros 189 litros de agua pura, después de lo cual el sedimento se bombó nuevamente a la prensa y se lavó, en ésta, 215 con dos porciones de 189 litros de agua, hasta que en el agua de lavado no se comprobó la presencia de sulfato. (El contenido de sulfato del catalizador, ya finalmente preparado, se encontró ser



de 0,2%).

El compuesto catalítico lavado de la prensa-filtro se  
220 secó en un secador rotatorio durante 10 horas, empleando el cal-  
deo indirecto de vapor con una presión de 2,8 Kg por  $\text{cm}^2$  en la  
bomba. En el segundo periodo se emplearon durante cuatro horas,  
1,05 kg de vapor. El material seca-do se pulverizó en un molino  
de bolas y se tamizó para eliminar las particular mas finas de  
225 16 mallas.

El material catalítico se mezcló, luego, en seco, con  
4% en peso, de grafito pulverizado, y se moldeó, siendo el objeto  
del grafito el impedir que se agarrote la máquina. Se ha des-  
cubierto que, con este porcentaje, el grafito, ademas de produ-  
230 cir una buena lubricación, no tiene ningun efecto destructor so-  
bre la actividad del catalizador.

Las bolitas o moldeados se calentaron luego gradualmente  
hasta una temperatura de  $425^{\circ}\text{C}$  para expulsar la cantidad requeri-  
da de anhídrido carbónico y de agua, despues de lo cual se hizo  
235 pasar hidrógeno a la misma temperatura, para efectuar la reducción  
de los óxidos de níquel. El 76% del óxido de níquel presente se  
redujo en níquel. La composición final del catalizador, determina-  
da por los métodos usuales de análisis, se señala en el siguiente  
cuadro:

240 Composición del catalizador

Níquel	62,0%
Oxígeno en NiO	3,9%
Grafito	6,1%
Tierra de infusorios	28,0%
	<hr/>
	100,0%

De la obtención de catalizadores conteniendo níquel y co-  
245 bre, se da el siguiente ejemplo específico. Se disolvieron en 303  
litros de agua destilada y en frio, 6,53 kg de sulfato de níquel  
( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y 1,36 Kg de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y la mez-  
cla se agitó por aire comprimido filtrado. La suspensión bien agi-



tada se agregó a 0,68 Kg de tierra de infusorios. 5,45 kg de sosa  
 250 calcinada, se disolvieron en agua hirviendo, para obtener una  
 disolución prácticamente saturada, y esta última se agregó a la  
 suspensión de tierra de infusorios y de sulfato metálico, duran-  
 te un periodo de media hora. Después de dos horas de agitación, el  
 material suspendido, constituido principalmente por carbonato de  
 255 níquel y cobre, depositados sobre los granos de tierra de infuso-  
 rios, se bombó a una prensa-filtro y se lavó con tres porciones  
 de 189 litros de agua, haciéndose circular cada porción de agua  
 de lavado a través de la prensa-filtro durante unas dos horas an-  
 tes de descargarla. Se quitó de la prensa la torta de catalizador,  
 se trituró y nuevamente se agitó durante dos horas con otros 189  
 litros de agua pura, después de lo cual la porción sedimentada se  
 bombó nuevamente a la prensa y se lavó, en ésta, con dos porciones  
 de 189 litros de agua, hasta que en el agua de lavado no se compro-  
 260 bó la presencia de sulfato. (El contenido de sulfato del cataliza-  
 dor finalmente preparado se encontró ser de 0,2%).

Las fases finales del secado y reducción de los catalizado-  
 res fueron esencialmente las mismas que las empleadas en la obten-  
 ción de catalizador conteniendo níquel. El análisis final del ma-  
 270 terial se indica en el siguiente cuadro:

Níquel	56,2%
Cobre	14,2%
Oxígeno en óxidos de níquel y cobre	1,7%
Grafito	6,4%
Tierra de infusorios	21,5%

→ Una fracción de octeno, producida por polimerización se-  
 275 lectiva de isobutileno para formar una mezcla de dímeros, se eva-  
 poró y se hizo pasar sobre un catalizador de níquel reducido de  
 la composición indicada en el primer ejemplo en una instalación  
 hidrogenadora de dos fases. En la primera fase o piso la tempera-  
 tura empleada fue de 193,3°C, la relación molecular del hidrógeno  
 a los vapores de octeno fue de 0,6:1, y la presión de 7 kg por cm<sup>2</sup>  
 280

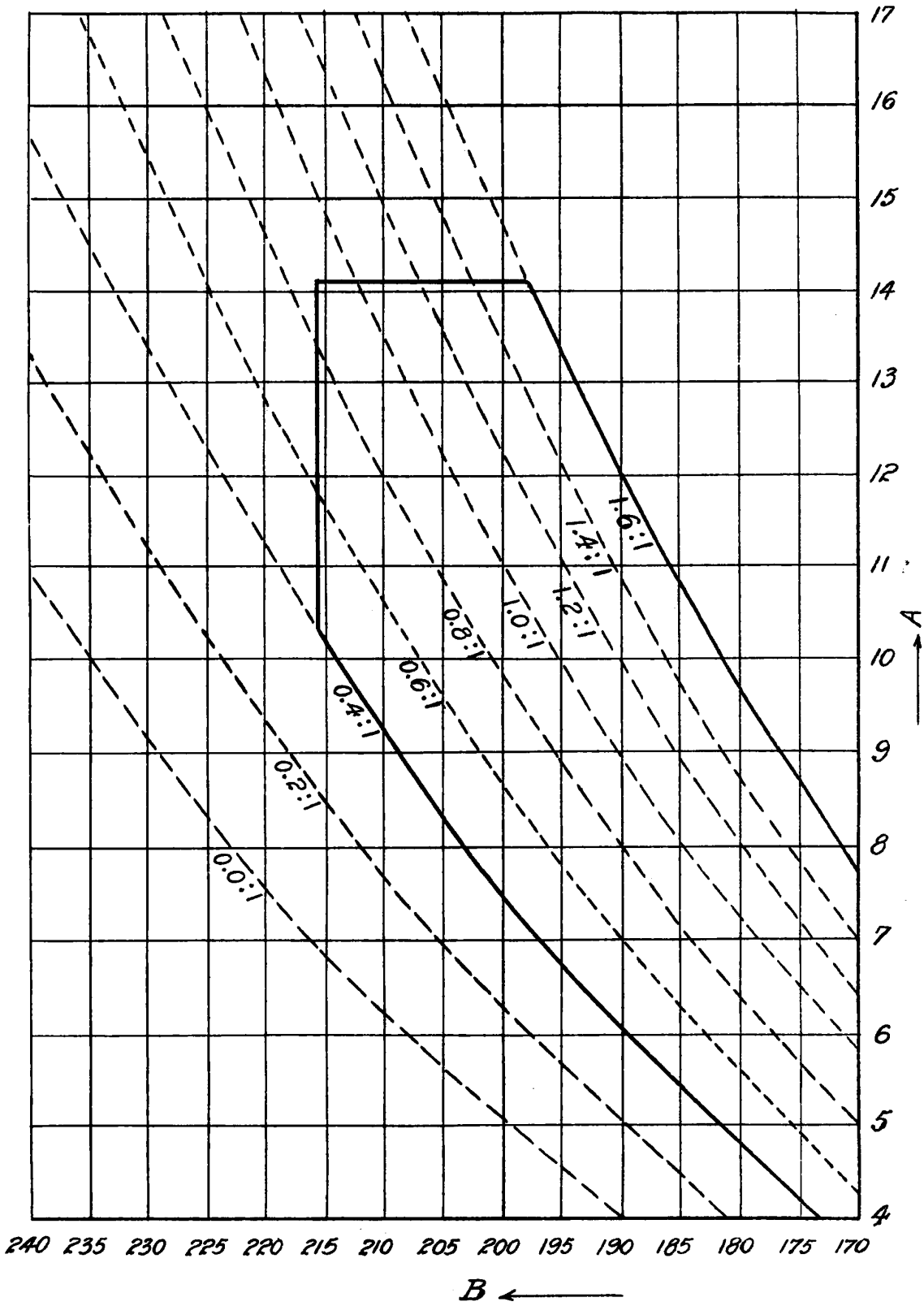




los puntos 1 á 4, caracterizado por que la hidrogenación de los octenos se efectua de modo contínuo, sometiendo los vapores de los  
315 mismos en mezcla con 40 a 80% de las moléculas de hidrógeno necesario para su saturación, al contacto con un catalizador de níquel reducido o con un catalizador de cobre y níquel reducidos, a una temperatura dentro del orden de 170-215°C bajo una presión del orden de 7 Kg/cm<sup>2</sup>, en una fase primera, y por someter los vapores de los  
320 productos parcialmente hidrogenados en una fase segunda en mezcla con 100 a 160% de las moléculas de hidrógeno necesario para su saturación, a un ulterior contacto con un catalizador de níquel reducido o con un catalizador de cobre y níquel reducidos, a una temperatura dentro del orden de 170-215°C bajo una presión de, aproximadamente, 14 Kg/cm<sup>2</sup> mientras se mantiene una velocidad espacial  
325 de líquido de 4 por hora aproximadamente.

Esta Patente recae sobre: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DE OCTENOS", como queda descrito en la presente Memoria, caracterizado en la anterior Nota, y representado en el adjunto dibujo.

Madrid 17 de Noviembre de 1.938



É. cala variable  
por: Union sac. fil. Products Co.,  
*[Signature]*