

224697

----- P.- 13.792.- -----
Oa 8298 Sp.
Rehecha I.

224697



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, entidad holandesa, establecida en 309 Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS LIQUIDAS DE HIDROCARBUROS PARA SU USO COMO COMPONENTES DE COMBUSTIBLES DE AVIACION".

El invento se refiere a un procedimiento para preparar mezclas de hidrocarburos líquidas con propiedades mejoradas, cuyos productos están destinados a usarse como componentes para combustibles de aviación.

5 Es sabido que las propiedades antidetonantes de las gasolinas pueden aumentarse considerablemente por reforma catalítica, expresión por la cual se entiende un tratamiento



224697

catalítico de hidrocarburos en presencia de hidrógeno a temperatura elevada, que efectúa un cambio en las propiedades de los hidrocarburos sin que en general se consuma el hidrógeno. Un procedimiento que se está usando ahora cada vez más
5 para este tratamiento catalítico es la denominada "platforming" en el cual la gasolina en fase vapor expuesta en contacto a temperatura elevada y bajo presión de hidrógeno con un catalizador que contiene platino, por ejemplo, un catalizador que comprende una pequeña cantidad, por ejemplo, 0,3%
10 en peso, de platino soportado sobre un portador de alúmina que puede o no contener halógeno. De este modo, partiendo de gasolinas nafténicas (es decir, gasolinas que contienen al menos 40% en peso de naftenos), pueden obtenerse productos ricos en aromáticos que tienen índices de octano elevados y
15 que son adecuados para su empleo como combustible para motores o como componente del mismo.

Dichos productos ricos en aromáticos obtenidos por reforma catalítica de gasolinas nafténicas, sin embargo, son generalmente inadecuados como componentes en gasolina de
20 aviación, ya que es usualmente imposible preparar de dichos reformados y de los componentes usuales de gasolina de aviación, tales como productos de alcohilación de isobutano y alquenos inferiores, por ejemplo, butenos y pentenos e isopentenos mezclas que contengan el reformado - que, en comparación a estos últimos componentes, es considerablemente más
25 barato - en una cantidad relativamente grande, por ejemplo, 30 % en volumen o incluso más, y que satisfagan los



224697

requisitos especiales y particularmente severos que se exigen a las gasolinas de aviación; en particular, tales mezclas no satisfacen las normas en lo que respecta a la volatilidad y al denominado coeficiente de rendimiento (que es una medida de la carga de despegue) con el máximo contenido de plomo que es admisible de acuerdo con las normas usuales.

Con el fin de permitir que los productos líquidos obtenidos en la reforma catalítica, por ejemplo, platfor-
ming, sean usados no obstante, para la preparación de gaso-
linas de aviación, se ha propuesto que los hidrocarburos aro-
máticos presentes en ellos sean separados extrayendo el re-
formado con disolventes selectivos para los aromáticos (por
ejemplo SO_2 líquido), siendo luego mezclados los aromáticos
así separados con los componentes usuales de gasolina de
aviación en la proporción requerida. Tal proceso, que re-
quiere un equipo especial para el tratamiento de extracción
y para recuperar el disolvente usado, es sin embargo, costo-
so de realizar, y, además, tiene el inconveniente de que los
componentes no aromáticos del reformado, con inclusión de aque-
llos que poseen un coeficiente de rendimiento elevado y que
pueden ser valiosos componentes de gasolina de aviación, son
rechazados en su totalidad.

El invento crea ahora un procedimiento por el cual pueden prepararse mezclas líquidas de hidrocarburos que se adaptan de modo excelente para elaborar con ellas gasoli-
nas de aviación que satisfacen todas las exigencias que se les exigen, en una forma particularmente sencilla y económica



224697

partir de los reformados obtenidos de gasolinas nafténicas de obtención directa con el uso de la reforma catalítica, empleando tan enteramente como es posible todos los componentes con elevado coeficiente de rendimiento presentes en dichos reformados.

El procedimiento de acuerdo con el invento consiste en separar primero una fracción que hierve entre aproximadamente 65 y 130 a 140°C u 85 y 130 a 140°C de la gasolina nafténica inicial, reformar catalíticamente esta fracción y eliminar por medio de destilación fraccionada del reformado obtenido una fracción intermedia que hierve entre aproximadamente 85°C y aproximadamente 105°C. La fracción intermedia que se separa de este modo del reformado y que consiste principalmente en parafinas C_7 tiene un coeficiente de rendimiento muy bajo en contraste con las fracciones de reformado ligera y pesada separadas en el fraccionamiento, de modo que es completamente inadecuada como componente de gasolina de aviación y, a lo sumo, puede añadirse solamente a gasolina para motores.

Las fracciones ligera y pesada del reformado pueden seguirse trabajando luego, junto con alcoholato e isopentano y, si se desea, componentes adicionales en la proporción en la cual se obtienen o en una proporción diferente, para formar gasolina de aviación de las normas requeridas. Es notable en todos los aspectos que de este modo, es decir, por destilación fraccionada, sea posible eliminar una fracción con componentes que tienen un bajo coeficiente de

224697



rendimiento del reformado de una fracción de gasolina que hierve dentro de la gama indicada, efectuando de este modo una neta separación de los componentes con elevado coeficiente de rendimiento del reformado, ya que en el caso de fracciones de gasolina de obtención directa o de fracciones de gasolina de cracking térmico o reformadas, tal separación no es posible, o solo lo es con gran dificultad.

Aunque al separar la fracción de gasolina que ha de reformarse catalíticamente de la gasolina de partida pueden elegirse tanto aproximadamente 65°C, como aproximadamente 85°C como punto de separación inferior, se prefiere generalmente la menor de estas dos temperaturas, ya que entonces se obtienen finalmente productos con mejores propiedades que cuando se usa una fracción que hierve desde aproximadamente 85°C como material de partida; esto es particularmente cierto cuando la gasolina de partida contiene una riqueza relativamente alta de hidrocarburos parafínicos normales, especialmente hexano normal, además de los naftenos.

Se ha encontrado que los componentes que hierven por debajo de aproximadamente 65 y 85°C, respectivamente, que se obtienen en el procedimiento según el invento al separar la fracción de gasolina a reformar catalíticamente, pueden usarse ventajosamente junto con el producto reformado del cual se ha eliminado la fracción intermedia indeseada; de este modo, la cantidad total de componente de gasolina de aviación puede aumentarse considerablemente. Para ello, dichos componentes de bajo punto de ebullición pueden mezclarse



224697

directamente en su totalidad o en parte con el reformado que ha de fraccionarse todavía o con el reformado de bajo punto de ebullición obtenido en la eliminación de la fracción intermedia.

5 En el procedimiento de acuerdo con el invento el tratamiento de reforma catalítica de la fracción separada de la gasolina de partida puede realizarse con el uso de catalizadores conocidos para este fin, tales como catalizadores que contienen platino, catalizadores que consisten en 10 óxido de molibdeno soportado sobre un portador de alúmina que puede o no contener halógeno, u óxido de plomo soportado sobre un portador de alúmina. Sin embargo, se prefieren con mucho los catalizadores que contienen platino y que consisten, por ejemplo, en 0,1-1% en peso de platino soportado 15 sobre alúmina, sílice-alúmina o sílice magnesia como portador, ya que tienen una actividad mucho mayor que, por ejemplo, los catalizadores de molibdeno. En cuanto estos catalizadores de platino contienen un portador que incluye alúmina, pueden todavía activarse con halógeno, especialmente 20 cloro o fluor, en cantidades de no más de 1% en peso.

 El tratamiento catalítico de reforma se lleva a cabo en una forma conocida en sí misma en presencia de hidrógeno, para cuyo fin el gas rico en hidrógeno formado durante la reforma se usa convenientemente y luego se devuelve al ciclo, y a temperaturas y presiones elevadas si- 25 tuadas generalmente entre aproximadamente 450°C y 550°C y 2 y 100 atmósferas, respectivamente.



224697

Cuando se usan catalizadores que contienen platino, es aconsejable realizar el tratamiento de reforma a presiones menores de 50 atmósferas, preferiblemente entre 20 y 30 atmósferas, ya que, con presiones mayores, particularmente cuando se opera a temperaturas que rebasan los 500°C, los rendimientos de producto líquido se reducen y la calidad de este producto como componente de gasolina de aviación disminuye también. Se usan preferiblemente temperaturas entre aproximadamente 450 y 525°C.

Antes de que el reformado obtenido, después de separar la fase gaseosa rica en hidrógeno, se fraccione con el fin de eliminar la fracción intermedia indeseada que hierva entre aproximadamente 85 y 105°C, el pentano y los hidrocarburos más ligeros todavía disueltos en él deben ser separados; esto se efectúa en la forma usual para las gasolinas en una columna estabilizadora desde la cual se retiran en la parte superior el pentano y los componentes más ligeros y el reformado estabilizado en el fondo.

Las fracciones ligera y pesada del reformado obtenidas en la destilación fraccionada del reformado tienen ambas un elevado coeficiente de rendimiento, a diferencia de la fracción intermedia que se separa, y son excelentemente adecuadas, en combinación con otros hidrocarburos, que poseen gran coeficiente de rendimiento, tales como los productos obtenidos por la alcoholación de isobutano con butenos y/o pentenos, isopentano y butano normal, para su uso en la preparación de gasolinas de aviación que satisfacen todas



224697

las normas usuales para ellas.

El procedimiento de acuerdo con el invento se seguirá ilustrando por un ejemplo. Los índices de octano mencionados en él son índices de octano F-2 (Motor Method) 5 determinados por el método D357-47 de la A.S.T.M. y los coeficientes de rendimiento son los coeficientes de rendimiento F-4 determinados por el método D 909-48T de la A.S.T.M.

EJEMPLO.

Partiendo de una gasolina nafténica, se separó 10 por destilación fraccionada una fracción que hervía entre aproximadamente 65 y 135°C, en una cantidad de aproximadamente 74% en peso. Esta fracción que tenía un contenido de naftenos de 51% en peso se hizo pasar sobre un catalizador comercial de platforming, distribuidos sobre cuatro reacto- 15 res conectados en serie, en proporción de 2,1 litros por litro de catalizador por hora, junto con gas de devolución al ciclo que contenía 95% en volumen de hidrógeno (cuyo gas se obtuvo de hidrógeno por mol, de fracción de gasolina a temperatura elevada y a una presión de aproximadamente 26 20 atmósferas. Se interpusieron calentadores entre los reactores a fin de llevar la mezcla de vapor que fluye de un reactor al siguiente de nuevo a la temperatura de reacción deseada. La mezcla de vapor se introdujo en los primeros tres reactores a una temperatura de aproximadamente 500°C y en 25 el cuarto reactor a aproximadamente 490°C.

La mezcla de vapor que fluye desde el último



224697

reactor fué conducida a través de un condensador a un separador en el cual la fase gaseosa consistente en 95% en volumen de hidrógeno se separó del producto líquido de reacción. Este producto líquido, cuyo rendimiento fué de 95,5%
5 en peso, referido a la fracción de gasolina introducida, y que contenía aproximadamente 57% en peso de aromáticos, fué conducido ahora a la columna estabilizadora, junto con los componentes de la gasolina inicial que hervía por debajo de aproximadamente 65°C y que habían sido separados de
10 dicha gasolina en una cantidad de 10,7% en peso; el pentano y los hidrocarburos más ligeros fueron separados en la columna estabilizadora y retirados de la parte superior, siendo retirado el producto estabilizado como producto del fondo cuyo índice de octano F-2 cuyo coeficiente de rendimiento F-4 fueron 88,5 y 117 respectivamente (ambos después
15 de la adición de 3 mls. de plomo-tetraetilo por 3,80 litros).

El platformado estabilizado así obtenido se dividió ahora en una columna de fraccionamiento de 30 platos en una fracción pesada de platformado que hervía por encima de aproximadamente 105°C, y en un producto de cabeza más
20 ligero que a su vez se dividió en una segunda columna de fraccionamiento, que también tenía 30 platos, en una fracción de platformado ligera que hervía hasta aproximadamente 85°C y una fracción intermedia que hervía desde aproximadamente 85°C a 105°C. Las fracciones pesada y ligera de platformado, que se obtuvieron en una cantidad de 53,5 y 28,8%
25 en peso, respectivamente, referidas al platformado total, te-

224697



nían un índice de octano F-2 y un coeficiente de rendimiento F-4 (ambos después de adición de 3 mls. de plomo-tetra-
etilo por 3,80 litros) de 92,4 y 90,3 respectivamente, y
170 y 92, respectivamente, mientras que en el caso de la
5 fracción intermedia separada estos valores fueron solo de
84,1 y menos de 40, respectivamente.

Las fracciones ligera y pesada de platformado se mezclaron con un alcoholato preparado a partir de
isobutano y una mezcla de butenos y pentenos y con isopen-
10 tano y butano para formar una mezcla de la composición si-
guiente en por cientos en volúmen:

	Platformado ligero	14,5
	Platformado pesado	23,5
	Alcoholato	47
15	Isopentano	13
	Butano	2

Después de la adición de 3 mls. de plomo-tetra-
etilo por 3,80 litros este producto tenía un índice de octa-
no F-2 de 101 y un coeficiente de rendimiento F-4 de 131,
20 mientras que el porcentaje en volúmen de la parte volatili-
zada a 105°C fué de 52,5. Satisfizo en todos los aspectos
las normas para una gasolina de aviación de la calidad 100/
130.

Cuando se usa todo el platformado, es decir,
25 sin eliminar la fracción que hierve entre 85°C y 105°C, que
tenía un coeficiente de rendimiento inferior a 40, no resul-
tó posible preparar una mezcla que, después de la adición

224697

12



de 3 mls. de plomo-tetraetilo por 3,80 litros, satisficiera las normas de dicha gasolina de aviación, con respecto al coeficiente de rendimiento y a la volatilidad.

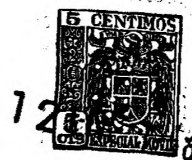
Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 29 de Octubre de 1954, bajo el Número 191.946, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España son los siguientes:

1º. Un procedimiento para preparar mezclas líquidas de hidrocarburos para su uso como componentes de combustibles de aviación a partir de gasolinas nafténicas de obtención directa por medio de reforma catalítica caracterizado por que una fracción que hierve entre aproximadamente 65°C

224697



y 130°C a 140°C o aproximadamente 85°C y 130°C a 140°C es separada de la gasolina de partida, esta fracción es reformada catalíticamente, y una fracción intermedia, que hierve entre aproximadamente 85°C y 105°C, y que consiste principalmente en parafinas C_{17} , es retirada del reformado obtenido por medio de destilación fraccionada.

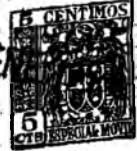
2°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°. , caracterizado por que por lo menos una parte de la fracción de la gasolina de partida que hierve por debajo de aproximadamente 65°C y 85°C, respectivamente, es mezclada con el reformado o con la fracción ligera del reformado obtenida al separar la fracción intermedia.

3°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1°. ó 2°. , caracterizado por que la reforma se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene platino.

4°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 3°. , caracterizado por que la reforma se realiza a una presión de menos de 50 atmósferas, preferiblemente entre 20 y 30 atmósferas, y a temperatura entre aproximadamente 450°C y 525°C.

5°. Un procedimiento para preparar combustibles de aviación, caracterizado por que mezclas líquidas de hidrocarburos obtenidas según el procedimiento de cualquiera de los puntos 1°. a 4°. , se mezclan con productos de alcoholación de isobutano-butenos y/o-pentenos, isopentano y butano.

12E



224697

6º. Un procedimiento para preparar mezclas líquidas de hidrocarburos para su uso como componentes de combustibles de aviación.

5 tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

12 ENE. 1956

P. A.

Alberto de Cárdenas
Director General