

224699

P - 13.795

8299 Sp.
Rehecha I.

28 ENE 1956

224699

28 ENE 1956



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ,
entidad holandesa, establecida en 30 Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

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

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El invento se refiere a un procedimiento
para preparar mezclas líquidas de hidrocarburos desti-
nadas a usarse como componentes de combustibles de avia-



224699

ción.

Es sabido que el índice de octano de gaso-
linas puede aumentarse considerablemente por reforma ca-
talítica, expresión por la cual se entiende un tratamien-
to catalítico de hidrocarburos en presencia de hidrógeno
a temperatura elevada, que efectúa un cambio en las pro-
piedades de los hidrocarburos sin que en general se consu-
ma el hidrógeno. Un procedimiento de reforma catalítica es-
pecialmente atractivo es la denominada "platforming" que
se está usando cada vez más; en este procedimiento, la
gasolina a reformar se pone en contacto en forma de vapor
a temperatura elevada y bajo presión de hidrógeno con un
catalizador que contiene platino, por ejemplo, un catali-
zador que comprende 0,3% en peso de platino soportado so-
bre un portador de alúmina que puede o no contener haló-
geno.

De este modo, partiendo de gasolinas naf-
ténicas (es decir, gasolinas que contienen por lo menos
aproximadamente 40% en peso de naftenos) pueden obtener-
se mezclas de hidrocarburos ricos en aromáticos que tie-
nen índices de octano elevados y que son adecuadas como
combustible para motores o como componentes de los mis-
mos. Cuando se procede en la forma citada es usual sepa-
rar primero de la gasolina de partida los componentes
ligeros, es decir, los que hierven hasta aproximadamen-
te 85-95°C y reformar sólo la parte más pesada de la ga-
solina, después de lo cual los componentes ligeros sepa-



E. 7956

99

rados que usualmente tienen ya un índice de octano bastante elevado, se combinan con el reformado obtenido.

Los productos así obtenidos a partir de gasolinas nafténicas por reforma catalítica, sin embargo, no obstante su elevado contenido en aromáticos y su índice de octano alto, no pueden en general usarse como componente en la preparación de gasolina de aviación ya que, cuando dichos productos son mezclados con los componentes usuales de la gasolina de aviación, tales como alcoholatos, preparados a partir de isobutano y butenos y/o pentenos, o isopentano, es usualmente imposible preparar mezclas que satisfagan todos los requisitos especiales y muy estrictos que en la actualidad se plantean a las gasolinas de aviación, especialmente con respecto a la volatilidad y al coeficiente de rendimiento (que es una medida de la carga de despegue) con el contenido máximo de plomo que es admisible según las normas.

sin embargo, es a veces posible preparar tales mezclas cuando el componente que contiene el reformado se deriva de una fracción de gasolina nafténica que hierve aproximadamente entre 85 a 95°C y 130 a 140°C, con tal de que el contenido de dicho componente en la mezcla se limite a un valor relativamente bajo, generalmente inferior a 30% en volumen, lo cual quiere decir, que la mezcla debe tener un elevado contenido en alcoholato, a saber, más de 50% en volumen. Esta limitación con respecto al contenido del componente que contiene el



24699

reformado, sin embargo, es un inconveniente, ya que este componente no solo es mucho más barato que el alcohilato sino que también se prepara más fácilmente, a partir de materiales iniciales de los cuales se dispone en cantidades prácticamente ilimitadas.

El invento crea ahora un procedimiento por el cual pueden prepararse mezclas líquidas de hidrocarburos a partir de gasolinas nafténicas de obtención directa con el uso de reforma catalítica, siendo dichas mezclas, como resultado de sus propiedades mejoradas, particularmente convenientes como componentes de gasolinas de aviación, en cuya preparación pueden mezclarse en cantidades relativamente grandes con alcohilato y con cualesquiera componentes adicionales, de modo que puede lograrse una economía en el consumo de alcohilato. Este procedimiento se basa en el criterio de que este resultado puede obtenerse cuando se elige una temperatura de aproximadamente 65°C, en lugar de 85-95°C, como punto de separación inferior al separar la fracción de gasolina a reformar.

Por tanto el procedimiento según el invento comprende separar una fracción que hierve entre aproximadamente 65°C y aproximadamente 130-140°C desde una gasolina nafténica de obtención directa, reformar catalíticamente esta fracción, y combinar el reformado resultante con la fracción, que hierve hasta aproximadamente 65°C de la gasolina inicial o con una parte de la



224699

misma.

5 las mezclas líquidas de hidrocarburos así
obtenidas tienen índices de octano más elevados y coefi-
cientes de rendimiento más altos que aquéllas en las cua-
les se usa una fracción de gasolina que hierve entre 85
a 95°C y 130 a 140°C, derivada de la misma gasolina de
partida, pero que por lo demás se obtienen del mismo modo,
10 y pueden mezclarse en cantidades de 30% en volumen y más
con los componentes usuales de gasolina de aviación, ta-
les como productos de alcohilación de isobutano e isopent-
tano, para formar productos que satisfagan todos los re-
quisitos que se exigen de las gasolinas de aviación. Así,
combinando las mezclas líquidas de hidrocarburos con pre-
15 ductos de alcohilación de isobutano, isopentano y cuales-
quiera componentes adicionales, pueden producirse combus-
tibles de aviación en los cuales la proporción de dicha
mezcla líquida de hidrocarburos es al menos de 30% en vo-
lúmen y la de dicho alcohilato es menor de 50% en volumen.

20 La mejora en las propiedades de las mezclas
líquidas de hidrocarburos obtenidas es influenciada por la
composición de la gasolina nafténica de partida y particu-
larmente por su contenido en hexano normal, porque la me-
jora es mayor cuanto mayor sea el contenido de hexano nor-
mal. A este respecto, el procedimiento según el invento
25 es particularmente aplicable a gasolinas nafténicas con
un contenido de por lo menos aproximadamente 15% en peso
de hexano normal en la fracción que hierve entre aproxi-



224699

madamente 65°C y 85-95°C.

5 El tratamiento de reforma de la fracción
separada de la gasolina nafténica puede llevarse a cabo
con el uso de los conocidos catalizadores de reforma, ta-
les como catalizadores que contienen platino, óxido de
molibdeno soportado sobre un portador de alúmina que pue-
de o no contener halógeno, óxido de cromo soportado sobre
un portador de alúmina y similares. Sin embargo, se pre-
fieren con mucho los catalizadores que contienen platino,
10 tales como los que consisten en 0,1 a 1% en peso de plati-
no, soportado sobre alúmina, sílice--alúmina o sílice--magna-
sia; estos catalizadores, en cuanto contienen un portador
que comprenda alúmina pueden estar activados con pequeñas
cantidades (no más de 1% en peso) de halógeno, particu-
15 larmente cloro o fluor.

Este tratamiento de reforma se lleva a cabo
de una manera conocida en sí misma a temperaturas eleva-
das y presiones altas que usualmente están entre aproxi-
madamente 450°C y 550°C y 2 y 100 atmósferas, respectiva-
20 mente, y en presencia de hidrógeno, para cuyo fin se usa
convenientemente, y luego se devuelve al ciclo, el gas
rico en hidrógeno formado durante la operación de refor-
ma.

25 Cuando se usan catalizadores que contienen
platino, es aconsejable realizar el tratamiento de refor-
ma a presiones menores de 50 atm., preferiblemente a 20
a 30 atm., ya que con presiones más altas, particularmen-



224699

5 te cuando se opera a temperaturas mayores de 500°C , los rendimientos de producto líquido son menores y, además, la calidad del producto como componente de gasolinas de aviación se rebaja. Se emplean con preferencia temperaturas situadas entre aproximadamente 450 y 525°C .

10 Después de separar la fase gaseosa rica en hidrógeno que se devuelve al ciclo en el proceso, el reformado obtenido es combinado con los componentes separados de la gasolina de partida y que hierven hasta aproximadamente 65°C o con una parte de los mismos; el pentano y los hidrocarburos más ligeros todavía disueltos en la mezcla se eliminan entonces, lo cual puede efectuarse en una columna estabilizadora en la forma usual para estabilizar gasolinas.

15 El producto estabilizado así obtenido que se retira del fondo del estabilizador forma el decado componente para gasolina de aviación a partir del cual, por mezcla con alcohilato, isopentano y cualesquiera componentes adicionales, pueden prepararse gasolinas de aviación que satisfagan las normas requeridas.

20

25 Se ha encontrado también que es ventajoso usar el producto que contiene el reformado junto con una cantidad limitada (en relación a este producto) de la fracción pesada de este producto que hierve por encima de aproximadamente 105°C como componente en la preparación de gasolinas de aviación, ya que usando también dicha fracción pesada en una pequeña cantidad que en relación



224699

con los requisitos de volatilidad de la gasolina de aviación, no debe en general exceder aproximadamente de 10 a 20% del volumen del producto que contiene el reformado, es posible hacer una ulterior y considerable reducción en el contenido de alquilato de la gasolina de aviación, por ejemplo, a menos de 40%.

El procedimiento de acuerdo con el invento se seguirá ilustrando por los ejemplos siguientes. Los índices de octano mencionados en estos ejemplos son los índices de octano F-2 (Motor Method) determinados por el método D 357-47 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 I

Partiendo de una gasolina de Venezuela con un contenido de naftenos de 52% en peso y un punto de ebullición final de 150°C, se separó una fracción que hervía entre 65°C y 135°C por destilación fraccionada en una cantidad de 73.7% en peso. Esta fracción se hizo pasar sobre un catalizador comercial de platforming en una proporción de 2,1 litros por litro de catalizador por hora, junto con hidrógeno de 95% derivado del proceso, en una cantidad correspondiente a 4,8 moles de hidrógeno por mol de fracción de gasolina, a aproximadamente 490°C y a una presión de aproximadamente 30 atm.

Después de separar la fase gaseosa rica en hidrógeno, que se devolvió al ciclo, el platformado líqui-



224699

de que se obtenía con un rendimiento de 95% en peso, calculado sobre la fracción de gasolina introducida, y que contenía aproximadamente 52% en peso de aromáticos (calculados sobre el producto libertado de pentano) se combinó con los
5 componentes de ebullición inferior a 65°C que se habían separado previamente de la gasolina inicial en una cantidad de 17,3% en peso. Luego la mezcla se libertó en una columna estabilizadora del pentano y de los hidrocarburos más ligeros todavía disueltos en ella.

10 El producto estabilizado del fondo procedente de la columna estabilizadora, que se obtuvo con un rendimiento de 75,8% en peso, calculado sobre la fracción de gasolina introducida, tenía un coeficiente de rendimiento R-4 de 116 y un índice de octano R-2 de 92, después de
15 la adición de 4 mls. de plomo-tetraetilo por 3,80 litros.

Este producto se combinó con un alcoholato preparado a partir de isobutano y una mezcla de butenos y pentenos, y con isopentano y butano para formar una mezcla de la composición siguiente, en porcentaje en volumen:
20

Producto de fondo estabilizado	33,5
alcoholato	48
Isopentano	15,5
Butano	3

25 La mezcla así obtenida tenía, después de la adición de 4 mls. de plomo-tetraetilo por 3,80 litros, un



224699

coeficiente de rendimiento R-4 de 132,6 y un índice de octano R-2 de 102 y con respecto a volatilidad y todas las otras propiedades satisfizo las normas para una gasolina de aviación de la calidad 100/130.

5 Para fines de comparación puede decirse que cuando al separar la fracción de gasolina a reformar del material de partida, la temperatura de separación inferior elegida fué de 85°C en lugar de 65°C, a igualdad de las demás condiciones operativas, se obtuvo un

10 producto de fondo estabilizado con un coeficiente de rendimiento R-4 y un índice de octano R-2 (ambos después de la adición de 4 ml. de plomo-tetraetilo por 3,80 litros) de 111 y 90, respectivamente. No pudo prepararse a partir de este producto y los otros componen-

15 tes arriba mencionados, ninguna mezcla que diera satisfacción a las normas para una gasolina de aviación, a menos que el contenido de producto estabilizado de fondo se redujera a 27,5% en volumen y el contenido de alcoholato se aumentara a 54% en volumen.

20 Por consiguiente, esto demuestra que operando de acuerdo con el invento, el producto obtenido tiene propiedades mejoradas para su empleo como componente de gasolina de aviación y que puede efectuarse una considerable economía en alcoholato.

25

EJEMPLO II

Un producto estabilizado de fondo que contenía platformado se preparó del mismo modo que en el



224699

Ejemplo I. Una parte de este producto se separó por medio de destilación fraccionada en una fracción pesada que hervía por encima de 105°C y en un producto de cabeza más ligero. Después de añadir 4 mls. de plomo-tetraetilo por 3,80 litros, esta fracción pesada tenía un coeficiente de rendimiento R-4 de 170 y un índice de octano R-2 de 92. Se preparó ahora una mezcla a partir del producto estabilizado de fondo y de la fracción pesada de platformado que hervía por encima de 105°C que se había separado de él, junto con el mismo alcohilato que en el ejemplo I, isopentano y butano, siendo como sigue la composición de la mezcla (en porcentajes de volumen):

	Producto estabilizado de fondo	40,5
	Fracción pesada de platformado	6
15	Alcohilato	38,2
	Isopentano	12,3
	Butano	3

Después de añadir 4 mls. de plomo-tetraetilo por 3,80 litros, esta mezcla tenía un coeficiente de rendimiento R-4 de 132,6 y un índice de octano R-2 de 100,3 y con respecto a volatilidad y todas las demás propiedades, satisfizo las normas para una gasolina de aviación de la calidad 100/130.

Una comparación de la composición de esta mezcla con la de la gasolina de aviación mencionada en el ejemplo I muestra que el contenido de alcohilato de la mezcla final puede reducirse todavía considerablemente



28 FEB 1955

224699

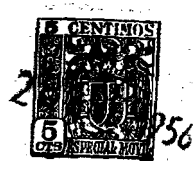
añadiendo también un pequeño porcentaje de fracción pasada de platformado.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 29 de Octubre de 1954, bajo el No. 191.947, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

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

1º. -Un procedimiento para preparar mezclas líquidas de hidrocarburos para su empleo como componentes de combustibles de aviación a partir de gasolinas nafténicas de obtención directa por medio de reforme catalítica, caracterizado porque una fracción que hierve entre aproximadamente 65°C y aproximadamente 130-140°C se separa de la gasolina inicial, esta fracción es reformada catalíticamente y el reformado obtenido se combina con la fracción de la gasolina inicial que hierve hasta aproximadamente 65°C o con una parte de la misma.



224699

5 2^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque la gasolina de partida tiene un contenido de hexano normal de al menos 15% en peso, calculado sobre la fracción que hierve de aproximadamente 65 a 85-95°C.

10 3^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque se realiza la reforma en presencia de un catalizador que contiene platino.

15 4^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 3, caracterizado porque la reforma se realiza a una presión de menos de 50 atm. preferiblemente a 20 a 30 atm., y a temperaturas situadas entre aproximadamente 450 y 525°C.

20 5^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de reformado y fracción que hierve hasta aproximadamente 65°C se combina con una pequeña cantidad de una fracción que hierve por encima de aproximadamente 105°C que se separa de dicha mezcla.

25 6^a. - Un procedimiento de preparar mezclas líquidas de hidrocarburos para su empleo como componentes de gasolina de aviación, en esencia como se ha descrito en lo que antecede, con referencia particular a los ejemplos.

7^a. - Un procedimiento de preparar combustibles de aviación, caracterizado porque una mezcla



28 ENE. 1956

224699

líquida de hidrocarburos preparada por el procedimiento de cualquiera de los puntos anteriores las 6, se combina con productos de alcoholación de isobutano, isopentano y cualesquiera componentes adicionales en proporciones tales que dicha mezcla líquida de hidrocarburos ascienda a por lo menos 30% en volumen y dichos productos de alcoholación a menos de 50% en volumen en el producto final.

8º. - Un procedimiento para preparar mezclas líquidas de hidrocarburos para su empleo como componentes de combustibles de aviación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 ENE. 1956

P. A.

Alberto de Elizalde

Por Prensa

DG/.