



PATENTE DE INVENCIÓN

277092

por 20 años

por "Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma" - -

a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON E.C.2 (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la hidrogenación parcial de gasolinas (por ejemplo, fracciones de petróleo que hierven en el orden C_4 -200 grados centígrados) que tienden a formar goma debido a la presencia de uno o más hidrocarburos sin saturar tales como estirenos, ciclopentadienos u otros bienes conjugados.

Los procesos para el cracking térmico de hidrocarburos de petróleo, por ejemplo liberación de naftas, a temperaturas por encima de cerca 460 grados centígrados son conocidos. El límite superior de temperatura es generalmente 760 grados pero puede elevarse a 900 grados centígrados. Cuando el cracking es llevado a cabo para obtener oleifinas el proceso es operado a temperaturas por encima de cerca 590 grados centígrados. Tales



procesos a elevada temperatura pueden si se desea llevarse a cabo en forma de vapor, en cuyo caso ellos están convencionalmente dirigidos como vapor de cracking o en la presencia de partículas sólidas inertes calentadas, por ejemplo arenas. Los productos principales son normalmente hidrocarburos gaseosos sin saturar, pero también se produce además gasolinas, la cual está sumamente insaturada y tiende a formar goma, posiblemente debido a la presencia de estireno, ciclopentadieno y otros bienes conjugados. La gasolina generalmente también contiene de 0.005 a 0.04 por 100 en peso de sulfuro, pero a causa de la elevada temperatura del cracking substancialmente todos los sulfuros están comprendidos en el círculo de los tiofenos. Se ha establecido recientemente que las gasolinas en las cuales el sulfuro está comprendido en el círculo tiofeno pueden ser parcialmente hidrogenadas para separar los compuestos que forman la goma sin hidrogenación apreciable del alto número de octano monociclofinas y/o aromáticas. Por ejemplo un proceso es expuesto en U.S. Solicitud de Patente Nº 848.232, para suministrar una gasolina a la que se le han destruido los constituyentes que forman goma en ella, conteniendo dicha gasolina monociclofinas acíclicas juntamente con a lo menos una biciclofina, el cual comprende el paso de dicha gasolina con hidrógeno a través de un catalizador soportado conteniendo níquel el cual, bajo condiciones de operación, está presente en mayor proporción como níquel elemental, comprendiendo dichas condiciones una combinación de temperatura, presión proporción de fluido provisionado y proporción de fluido de hidrogeno que constituyen una exactitud de hidrogenación tal que las biciclofinas



son convertidas substancial y completamente en monocleifinas
sin conversi3n apreciable de dichas monocleifinas aciclicas
en hidrocarburos saturados.

5 El uso de relativamente elevadas proporciones de trata-
miento de hidrogenaci3n, por ejemplo entre el orden de 300
2000 pies c3bicos/Barril fu3 indicado en esta primera descrip-
ci3n para asegurar que la presi3n parcial de hidr3geno era
suficiente para mantener la reacci3n a la proporci3n requerida
10 y para reducir al m3ximo cualquiera disminuci3n en la ac-
tividad catal3tica. Las razones del porqu3 estas elevadas pro-
porciones de tratamiento de hidr3geno fueron consideradas nec-
esarias pueden ser resumidas del modo siguiente:

15 a) Relativamente elevadas consumiciones de hidr3geno del
orden de 60 - 250 pies c3bicos/Barril fueron requeridas para
obtener productos satisfactorios y se consider3 que elevadas
presiones parciales de hidr3geno debian ser requeridas para
asegurar que estas consumiciones de hidr3geno fueran logradas.

20 b) Era bien conocido que en procesos hidrocatal3ticos ta-
les como reformaci3n y desulfuraci3n la presencia de un exce-
so considerable de hidr3geno era beneficiosa a la reducci3n
de la cantidad de dep3sitos formados en el catalizador y de
este modo se incrementaba la duraci3n de tiempo antes que el
catalizador haya de ser regenerado o reemplazado necesariamente.
25 Era tambi3n conocido que los problemas de formaci3n de de-
p3sitos eran mayores con las provisiones de no saturados, y
ya que las provisiones usadas eran altamente no saturadas fu3
considerado que un exceso de hidr3geno era particularmente des-
seable para alargar el tiempo a transcurrir antes que se requie-
siera la regeneraci3n o reemplazamiento del catalizador.



e) Los experimentos habían demostrado que una parcial
desactividad catalítica podía ser reactivada por tratamien-
te con hidrógeno. Está también indicando un posible beneficio
usando un exceso considerable de hidrógeno durante el proce-
so.

5

Ahora se ha establecido, sorprendentemente, que la pre-
sencia de un considerable exceso de hidrógeno no es esencial
y que solamente un pequeño exceso de hidrógeno por encima del
consumido puede ser usado sin perjudicar el consumo de hidró-
geno o actividad catalítica. Con el pequeño exceso de hidró-
geno usado, en una operación sin gas reciclado (por ejemplo
en una sola a través de las bases) es posible, eliminando
de este modo la necesidad de equipo para reciclado de gas
y reduciendo el capital y costes de operación de la instala-
ción.

10

15

La razón de esta inesperada mejora no es conocida con
certeza, pero puede ser algún camino relacionado con el he-
cho de los procesos operados a bajas temperaturas con una
proporción substancial de la alimentación en la fase líqui-
da.

20

Según la presente invención, un proceso para la hidrogena-
ción parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no
saturados formando goma, que ha sido producida por un cracking
de proceso térmico de modo que substancialmente todo el azu-
fre presente está en la forma del círculo de los tiofenos es
llevado a cabo a una temperatura de desde 0 a 200 grados cen-
tígrados en la presencia de un catalizador de hidrogenación
e hidrógeno, sin reciclado del hidrógeno, en una proporción
de tratamiento de menos que 300 pies cúbicos/Barril y con un

25



exceso de hidrógeno sobre aquel consumido de menos de 50 pies cúbicos/Barril

5 El hidrógeno consumido el exceso de hidrógeno sobre el consumido puede ser prontamente determinado por medición y, si es necesario, con continuos análisis del gas introducido y que sale de la instalación. Puesto que no hay reciclo de gas es deseable tener el mínimo exceso conveniente a la operación satisfactoria y un preferido estado es de 5 a 30 pies cúbicos/Barril de exceso de hidrógeno. Satisfactoria operación con una similar salida de actividad catalítica como aquella obtenida cuando se opera por gas reciclado a 300 - 10 2000 pies cúbicos/Barril ha sido establecida posible y está así un período de tiempo de a lo menos seis meses antes de que haya necesidad de reemplazar o regenerar el catalizador.

15 El método de operación tiene las siguientes ventajas sobre la operación de reciclado usando un gran exceso de hidrógeno:

1. El modelo de instalación es simplificado por la exclusión del equipo de reciclado.
2. La instalación de operación es simplificada.
3. La posibilidad de una accidental excesiva hidrogenación es eliminada.

25 Como antes se ha establecido, las provisiones preferidas son gasolinas producidas por un cracking de proceso térmico operado a temperaturas de desde 590 a 900 grados centígrados. Ejemplos de provisiones convenientes son las gasolinas de vapor de cracker y gasolina de arena de cracker.

El hidrógeno consumido dependerá de la provisión particular usada y del grado de progreso de la requerida tenden-



5
10
15
20

cia a formar goma. El hidrógeno consumido por unidad de peso de provisión es una medida del grado de saturación de las biciclopentafinas y estirenos, y por lo tanto el grado de progreso de la estabilidad de la goma de la gasolina. Preferiblemente el hidrógeno consumido es a lo menos 60 pies cúbicos/Barril, y más particularmente por lo menos 120 pies cúbicos/Barril y puede ser más que 150 pies cúbicos/Barril. El límite superior de hidrógeno consumido estará determinado por la inestabilidad de la reducción substancial del número octano de la gasolina por hidrogenación de monociclopentafinas y/o aromáticos. En la práctica una consumición de hidrógeno de menos 250 pies cúbicos/Barril sería conveniente. Preferiblemente la averiguación del número octano (con 155 mililitros TEL/IG) del producto gasolina no es más que un número octano bajo la averiguación del número octano de la provisión similar mandada. Los números octano de la provisión mandada son preferidos como bases para comparación pues aún cuando pudiera haber alguna pequeña gota de un número octano a averiguar (manifiesta) como entre alimento y producto, esta es compensada por un incremento réplica aportado al producto.

25

Las características de una aceptable gasolina comercial están determinadas al fin y al cabo por su comportamiento en uso. No obstante ciertas pruebas pueden ser empleadas para dar una indicación del comportamiento de una gasolina en un motor o durante el almacenado y estas comprenden:

ASTM método D 873-57T titulado Estabilidad de oxidación de Gasolina (Método Período Inducción); la prueba Leuson que está descrita en el Ingeniero de Petróleo Volumen 27 páginas 619-630 (Noviembre 1955).



Como una guía cuando se usan estas pruebas, el producto debe, preferiblemente tener una forma de Goma Acelerada no mayor que 5 miligramos/100 mililitros un periodo de Inducción de no menos que 240 minutos y preferiblemente no menor que 360 minutos, y una vieja clasificación Lauson de no más que 100 miligramos/12 litros.

El hidrógeno usado no hay necesidad de que necesariamente sea hidrógeno puro y pueden ser usadas mezclas de hidrógeno con constituyentes inertes, preferiblemente mezclas con una mayor cantidad de hidrógeno.

Por ejemplo, el exceso de gas de un reformador puede ser usado y éste normalmente contiene de 50-80 mol per cien de hidrógeno y de 50 - 20 mol per cien de $C_1 - C_4$ hidrocarburos parafinales. Otros gases convenientes pueden ser el último gas de vapor de cracker o último gas del cracker catalítico.

La temperatura preferida es de 80 a 180 grados centígrados y otras condiciones convenientes de hidrogenación pueden ser:

Presión 0 a 70 Kilogramos por centímetro cuadrado (preferiblemente 14 - 35 kilogramos por centímetro cuadrado).

Tiempo de velocidad de 0.5 a 10 volumen/volumen/hora (preferiblemente 1.5 volumen/volumen/hora).

La gasolina tratada puede ser estabilizada para dar un producto de bajo contenido de C_4 y puede también ser vuelta a pasar para eliminar una pequeña proporción por ejemplo del 6 por ciento en peso, o menos, de cargas finales. Recorridos a una temperatura máxima de no más que 250 grados centígrados, y preferiblemente no más que 205 grados centígrados, pue-



den ser aconsejables, no obstante elevadas temperaturas de recorrido pueden adversamente afectar la estabilidad de la goma.

5 La hidrogenación catalítica usada preferiblemente tiene un grupo VIII metal como el componente hidrogenador. Niquel, cuando está presente en la mayor proporción como níquel elemental bajo las condiciones de operación, es el metal preferido y la cantidad de níquel puede ser de 1 a 50 por ciento de níquel, preferiblemente 5 - 15 por ciento de níquel por
10 peso del catalizador total. El grupo VIII metal es soportado en un portador óxido refractario, por ejemplo alúmina, un mineral de greda, o un material silíceo tal como Kieselguhr. Un portador preferiblemente preferido es sepiolita. La sepiolita es un mineral arcilloso aprovechable comercialmente el cual se
15 encuentra natural y que puede también ser preparado sintéticamente. Tiene la fórmula ideal $H_4Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_{10}$ y es también conocida como espuma de mar o magnésita.

Los catalizadores preferidos pueden ser preparados por impregnación del portador con una sal de níquel por ejemplo nitrato o acetato de níquel seguida de reducción de la sal para
20 activar el catalizador. En el caso de sales tales como el nitrato o acetato la activación puede ser en dos etapas, primero la conversión de la sal a óxido de níquel por calcinación seguida de reducción del óxido en una corriente de hidrógeno o
25 gas conteniendo hidrógeno a 150 - 600 grados centígrados. La sal preferida es, sin embargo, formiato de níquel el cual puede ser también mecánicamente mezclado con un portador o preferiblemente, disuelto en una solución acuosa amoniacal y adicionado al portador por impregnación. La ventaja de este método



do de preparación es que una sal tal como formiato de níquel se reduce directamente a níquel (sin necesidad de atravesar el estado de óxido) en una atmosfera no oxidante, por ejemplo en una corriente de gas inerte a una temperatura de 150 a 300 grados centígrados, preferiblemente cerca 250 grados centígrados. No obstante una temperatura de 150 - 300 grados centígrados ha sido normalmente considerada adecuada, temperaturas mayores pueden también ser usadas con resultados beneficiosos.

La invención es ilustrada por los ejemplos siguientes:

E J E M P L O 1

Una gasolina de vapor de cracker, obtenida térmicamente por cracking de una nafta en presencia de vapor a una temperatura de 737 grados centígrados tenía los siguientes típicos datos de inspección:

15	Gravedad específica a 60 grados Fahrenheit / 60 grados Fahrenheit	0.7320
	ASTM destilación	
	IBP	32 grados centígrados
	10 por cien destilado a	46 " "
20	50 por 100 destilado a	86 " "
	90 por 100 destilado a	147 " "
	FBP	176 " "
	Azufre por 100 de peso	0.006
25	Goma existente miligramos/100 mililitros	8
	Goma acelerada (120 minutos) miligramos/100 mililitros	15
	Goma acelerada (240 minutos) miligramos 100 mililitros	56



- 10 - 277092

Periodo de inducción- minutos	380
Bromo No	73
Indicios blanco	4%24
Investigación ON (efectivo)	89%5
5 Investigación ON (41.5 mililitros TEL/IG)	94%5

Esta gasolina fué hidrogenada sobre un catalizador de 10 por 100 en peso, de níquel en sepielita bajo condiciones para dar una consumición de hidrógeno de por lo menos 130 SGF/B. Esta forma fué elegida con vista de operaciones previas que muestran que este nivel de hidrógeno consumido daba un producto satisfactorio teniendo las siguientes características:

10 Goma existente	miligramos/100 mililitros	<4
Goma acelerada (120 minutos)	miligramos/100 mililitros	<5
15 Periodo de inducción - minutos		>480
Clasificación vieja Lawson	miligramos /12 litros	<100

Durante el paso, en el que es usado un continuo gas plataformado que contiene 70 por 100 mol, de hidrógeno, la proporción de gas fué variada para dar cantidades distintas de exceso de hidrógeno.

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos son los expuestos en la Tabla 1 de más abajo:

Periodo de prueba	1	2	3	4	5
Horas de corriente	372-369	469-541	541-679	679-817	1028-1554
Temperatura grados centígrados	110	110	110	110	115
Presión Kilogramos por centímetro cuadrado	24,6	24,6	24,6	24,6	24,6
Tiempo de velocidad volumen/volumen/hora	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Proporción de gas continuo pies cúbicos/Barril	324	487	236	318	214



Absorción de hidrógeno pies cúbicos/Barril	139:	135	:	140	:	131	:	132	:
Gas plataformado para suministrar H ₂ para absorción de hidrógeno pies cúbicos/Barril	199:	193	:	200	:	187	:	189	:
Exceso de gas de entrada pies cúbicos/Barril	125:	304	:	36	:	131	:	25	:
Exceso de H en el gas de entrada pies cúbicos/Barril	88:	213	:	25	:	91	:	18	:

La tabla muestra que bajo condiciones similares de temperatura, presión y tiempo de velocidad, fué posible variar la proporción de gas y por lo tanto la cantidad de exceso de hidrógeno sin ningún efecto en el hidrógeno consumido o actividad del catalizador. La calidad del producto en todos los periodos de prueba fué satisfactoria y estaba dentro del orden de las formas características ya antes citadas. Los periodos próximos dentro del campo de la presente invención son periodos 3 y 5, y en el periodo 5 es de notarse particularmente que un periodo de sobre 500 horas de operación firme dando un producto satisfactorio fué logrado con un exceso de hidrógeno de 28 pies cúbicos/Barril.

E J E M P L O 2

Unas gasolinas conteniendo compuestos inestables no saturados fueron parcialmente hidrogenadas en un catalizador de sepiolita granular conteniendo 10 por cien en peso de níquel para apartar el material que forma goma, en una gran escala, usando una poquísimas cantidad de hidrógeno en exceso de aquella requerida para la reacción de hidrogenación. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos están ex-



puestos más abajo.

Horas de corriente	0-4557
Temperatura de entrada grados centígrados	: 72-106
Presión de reacción kilogramos por centímetro cuadrado	: 28,1
Tiempo de velocidad volumen/volumen/hora	: 1,8
Proporción de gas continuo pies cúbicos/Barril	: 260
H ₂ contenido en el gas continuo por cien de mol	: 81,2
Absorción de H ₂ pies cúbicos/Barril	: 205
Gas continuo para suministrar H ₂ para la absorción de hidrógeno pies cúbicos/Barril	: 252
Exceso de gas de entrada pies cúbicos/Barril	: 8
Exceso de H ₂ en el gas de entrada pies cúbicos/Barril	: 7

La tabla muestra que esta unidad operada felizmente por 4:557 horas en corriente con un muy pequeño exceso de hidrógeno, 7 pies cúbicos/Barril. La temperatura de entrada fué elevada para mantener la absorción de hidrógeno al requerido nivel como es práctica normal.

La provisión operada de la manera citada eran gasolinas de vapor de cracker, o gasolinas de un proceso de cracking por un portador sólido calentado, o mezclas de estas gasolinas de cracker. Los datos de inspección característicos de la provisión para el hidrot ratamiento fueron:

Gravedad específica (a) 60 grados Fahrenheit/60 grados Fahrenheit : 0.80

ASTM Destilación

IBP grados centígrados : 42
 10 por cien Volumen destilado (a) grados centígrados : 58
 50 " " " (a) grados centígrados : 93



	90 per cien Volumen destilado (a) grados centígrados	:165
	FBP " " " " grados centígrados	:196
	Goma existente miligramos/100 mililitros	:42
	Goma acelerada (120 minutos) miligramos/100 mililitros	:100
5	Periodo de inducción minutos	:280
	Bromo No	:69

Datos de inspección de un producto característico dados abajo, muestran que el tratamiento dió gasolinas satisfactorias:

	Goma existente miligramos/100 mililitros	: <1
10	Goma acelerada (120 minutos) miligramos/100 mililitros	: 2
	Periodo de inducción minutos	: >720
	Bromo No	: 50

N O T A

15 Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, la cual ha sido producida por un proceso cracking térmico, de modo que substancialmente todo el azufre presente está en forma de círculos tiofeno, en el cual la gasolina es parcialmente hidrogenada a una temperatura de desde 0 a 200 grados centígrados en la presencia de un catalizador de hidrogenación e hidrógeno, sin reciclado de hidrógeno, a una proporción de hidrógeno tratado de 25 menos que 300 pies cúbicos/Barrel y con un exceso de hidrógeno sobre aquel consumido de menos que 50 pies cúbicos/Barrel.



2.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el reivindicado en 1, en el cual el exceso de hidrógeno es de 5 a 30 pies cúbicos/Barrel.

5

3.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el reivindicado en 1 y 2, en el cual el hidrógeno consumido es de 60 pies cúbicos/Barrel.

10

4.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el reivindicado en 1, 2 e 3 en el cual la temperatura es de 80 a 180 grados centígrados.

15

5.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el especificado en las reivindicaciones 1 a 4 en el cual la presión es de 0 a 7 kilogramos por centímetro cuadrado y el tiempo de velocidad de 0.5 a 10 volumen/volumen/hora.

20

6.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el especificado en la reivindicación 5 en el cual la presión es de 14 a 35 kilogramos por centímetro cuadrado y el tiempo de velocidad de 1 a 5 volumen/volumen/hora.

25

7.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el especificado en 1 a 6 en el cual el catalizador de hidrogenación tiene un Grupo VIII metal como el componente soportado hidrogenante por un portador óxido refractario.

8.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina,



solina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el especificado en la reivindicación 7, en el cual el metal hidrogenante es del 1 a 50 por cien en peso, de níquel, presente en mayor proporción como níquel elemental.

5 9.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el especificado en la reivindicación 8, en el cual la cantidad de níquel es de 5 a 15 per 100 en peso.

10 10.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el especificado en las reivindicaciones 1 a 9 en el cual la provisión es una gasolina producida por un proceso de cracking térmico operado a una temperatura de desde 590 a 900 grados centígrados.

15 11.- Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma, tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el cual la gasolina contiene de 0,005 a 0,04 por 100 en peso de azufre.

20 12.- "Un proceso para la hidrogenación parcial de una gasolina, conteniendo hidrocarburos no saturados formando goma".

Consta la presente memoria de quince hojas foliadas, escritas per una sola cara.

Barcelona, 28 de Abril de 1962.

P. p. de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,