



282028

PATENTE DE INVENCIÓN 282028
por 20 años

por "Un procedimiento para la hidrogenación parcial de gasolinas no saturadas" - - - - -

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación parcial de gasolinas no saturadas.

En una patente anterior se ha descrito un procedimiento para suministrar una gasolina con destrucción de sus constituyentes que forman goma, conteniendo dicha gasolina monooleifinas acíclicas junto con a lo menos una bialeifina, 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 del fluido 5
10
aprovechado y proporción de fluido de hidrógeno que consti-

282028



tuyen una exactitud de hidrogenación tal que las bioleifinas son convertidas sustancial y completamente en monooleifinas sin apreciable conversión de dichas monooleifinas acíolicas a hidrocarburos saturados.

5 Se ha establecido que durante el periodo inicial de reacción a través del catalizador, azufres naturales de la gasolina combinados con níquel del catalizador efectuan un grado de desactivación del catalizador a un nivel tal que la selectividad del catalizador, para la hidrogenación de bie-
10 nos a monooleifinas, es mejorada. Hasta que esta reducción en actividad no se ha alcanzado será exoesiva la hidrogenación de la provisión con pérdida de monooleifinas y, en consecuencia, hay una pérdida indeseable en número octano del producto. Aún cuando este periodo de "especificación disminuída" no sea
15 grande en relación de la vida en corriente del catalizador él sin embargo representa una pérdida que es deseable reducir.

De acuerdo con la presente invención el periodo inicial de "especificación disminuída" es reducido por la adición en la provisión durante un período siguiente a la puesta en mar-
20 cha, de un catalizador nuevo o regenerado, de un material conteniendo azufre como más adelante describiremos.

La presente invención aporta un procedimiento para suministrar una gasolina con la destrucción de sus constituyentes que forman goma, conteniendo dicha gasolina monooleifinas
25 acíclicas junto con a lo menos una bioleifina y conteniendo azufre sustancial y por entero en forma de tiofenos, que comprende el paso de un material conteniendo azufre y, se se desea, hidrógeno, a través de un catalizador soportado conteniendo níquel, presente en mayor proporción como níquel ele-



5 mental, hasta que ha sido obtenido un deseado grado de desactivación del catalizador y después de eso pasando dicha gasolina e hidrógeno a través de dicho catalizador bajo condiciones que comprenden una combinación de temperatura, presión, proporción de fluido a provisiónado y proporción de fluido de hidrógeno que constituyen una exactitud de hidrogenación tal que las bioleifinas son convertidas sustancialmente y por completo a monooleifinas, sin conversión apreciable de dichas monooleifinas acíclicas a hidrocarburos saturados.

10 Si se desea el material conteniendo azufre puede emplearse mezclado con la provisión de gasolina, siendo el uso del material conteniendo azufre discontinuo cuando el catalizador ha sido desactivado a un deseado grado.

15 Preferiblemente el material conteniendo azufre adicionado es tal que cuando un exceso de este material es pasado a través del catalizador, no hay marcada baja en el nivel de la actividad del catalizador después del nivel de actividad lo cual es conveniente para la hidrogenación de acuerdo con el procedimiento de la invención. Tales materiales conteniendo azufre pueden seleccionarse de la clase A que es definida como la
20 clase de materiales conteniendo azufre que consisten de:

Bihidrotiofenos

25 Tiacicloalcanos teniendo a lo menos 4 átomos de carbono por anillo (por ejemplo tiaciclo-pentano (tiofano) y tiaciclo-pentanos sustituidos).

Tiofenos sustituidos

Bihidrotiofenos sustituidos

Monosulfuros de la estructura general RSR' , donde R y R'

282028



pueden ser grupos de hidrocarburos alifáticos, acíclicos o aromáticos. Monosulfuros cíclicos conteniendo un átomo de azufre y a lo menos 5 átomos de carbono en el anillo.

Monosulfuros cíclicos sustituidos.

5 Mezclas de dos o más componentes seleccionados de los de arriba.

Si se desea puede ser empleada una fracción derivada de una mezcla de hidrocarburo conteniendo azufre en la cual el azufre contenido es sustancialmente derivado de los compuestos de azufre descritos en la clase A arriba, y en el cual el contenido de azufre es más grande que la de la gasolina de provisión.

Si se desea, sin embargo, otros materiales conteniendo azufre, siendo miembros de la clase B, pueden emplearse así como, o en lugar de los compuestos de azufre descritos en la clase A. La clase B es definida como la clase de materiales conteniendo azufre que consisten de:

- Azufre elemental
- Bisulfuros alifáticos (vecino)
- 20 Bisulfuro de carbono
- Sulfuro de hidrógeno

Mezclas de dos o más componentes seleccionados de los de arriba.

Si compuestos de azufre del tipo según la clase B están presentes habrá en general una baja continua de la actividad del catalizador más allá del nivel de actividad lo cual es muy conveniente para la hidrogenación de acuerdo con la invención. De consiguiente el empleo de los materiales conteniendo azufre según la clase B deben ser discontinuados



cuando, o si se desea antes, el deseado nivel de actividad del catalizador es lograda. La cantidad de material conteniendo azufre requerida puede predeterminarse por pequeña escala de ensayo.

5 En general la cantidad total de material conteniendo azufre empleado será tal que el catalizador tratado luego contenga 0.01 - 0.2 y preferiblemente 0.025-0.15 átomos gramo de azufre por átomo gramo de níquel. Si se desea, puede emplearse inicialmente un material conteniendo azufre, que
10 no contenga azufre tiofénico y que contenga menos azufre cuando deba contribuir a la cantidad total de azufre requerida y después de eso es empleado un material conteniendo azufre en el cual el azufre está sustancialmente por entero presente como tiofenos. Como más abajo se establece, la can-
15 tidad de este material conteniendo azufre tiofénico no es un factor crítico en relación al nivel de actividad del catalizador y este material puede ser empleado en exceso.

20 La preparación del catalizador y su activación puede efectuarse a parte de cualquier manera conveniente, los siguientes tres métodos que a continuación se dan son puramente ilustrativos.

25 (a) El catalizador puede ser preparado en la base por una impregnación técnica disolviendo en agua una sal de níquel, por ejemplo nitrato de níquel, e impregnando el material soporte con ella. El material soporte puede ser conveniente en forma de gránulos o apilotillado de cualquier tamaño deseado como piso del material soporte. Después de la impregnación, el catalizador es secado y está entonces en una forma en la cual él puede ser almacenado para largos períodos sin es-



- 6 -

282028

tropiarse. Para usar el catalizador puede ser activado por calentamiento para descomponer la sal; en el caso del nitrato este requiere una temperatura de cerca 500-550 grados centígrados, y el níquel será convertido en el óxido. La final
5 activación por reducción a níquel metálico puede efectuarse en una corriente de hidrógeno o gas conteniendo hidrógeno a una temperatura de 150 grados a 600 grados centígrados y a una presión de 0-14 kilogramos por centímetro cuadrado. El tiempo de tratamiento depende de la temperatura. Las condicio-
10 nes típicas usando un soporte catalizador de sepiolita son 16 horas a 500 grados centígrados y presión atmosférica; no perjudica a la sepiolita no obstante, si es calentada a una temperatura de cerca 600 grados centígrados.

(b) El catalizador puede prepararse moliendo formiato de níquel seco con soporte catalizador en polvo, y la mezcla subsiguiente apilotillada. Las ventajas de este método de preparación en que una sal tal como el formiato de níquel reduce directamente a níquel (sin pasar a través el estado de óxido) en una atmósfera no oxidante, por ejemplo en un gas inerte o corriente
15 de hidrógeno a una temperatura de 150 grados centígrados a 300 grados centígrados. A 250 grados centígrados es generalmente apropiado un tratamiento de 4 horas. Este método tiene la ventaja que no es necesario calentar grandes cantidades de catalizadores a temperaturas de 500 grados centígrados y más elevadas.
20
25

(c) El catalizador puede ser preparado por una técnica que utiliza el compuesto soluble en agua formado con formiato de níquel disuelto en amoníaco. Este compuesto se rompe calentándolo para dar otra vez formiato de níquel. Usando este



- 7 -

282028

compuesto soluble al agua, los catalizadores pueden ser preparados por impregnación técnica de compuesto normalmente insolubles al agua tal como formiato de níquel. El compuesto es disuelto en una solución de amoníaco y la solución es
5 empleada para la impregnación de gránulos o pelotillas del material soporte; el catalizador es entonces secado, y la activación es efectuada por el método descrito en (b).

Después de la reducción, al catalizador de níquel no se le debe dejar entrar en contacto con el aire ya que ocurriría
10 la oxidación espontánea del níquel a óxido de níquel.

De preferencia el catalizador activado contiene de 2 a 20 por cien en peso de níquel elemental, basado en el peso total del catalizador.

Catalizadores convenientes para el tratamiento con un
15 material conteniendo azufre y usados en el procedimiento de la invención son níquel soportado en alúmina, kieselguhr greda y gel sílice.

Un catalizador preferible es níquel en sepiolita.

La sepiolita es un mineral arcilloso aprovechable comercialmente el cual se encuentra natural y que puede también ser
20 preparado sintéticamente. Tiene la fórmula ideal $H_4Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$ y es también conocida como Meerschaum. Ulterior información de la sepiolita y sus propiedades puede hallarse en "Chemistry and Industry" del 16 de Noviembre de 1957, en
25 las páginas 1492 a 1495.

La sepiolita posee una ventaja sobre algunas otras bases, por ejemplo la alúmina, en que no hay reacción de la sal de níquel con la sepiolita durante el calentamiento del catalizador para convertir la sal de níquel a óxido, y la reducción



final puede efectuarse a una más baja temperatura que la necesaria para los catalizadores níquel-alúmina.

5 Una clase preferida de compuestos orgánicos de azufre para emplear en el tratamiento del catalizador consiste en los tiofenos. Se ha establecido que estos compuestos son capaces de sulfurar el níquel catalizador a una satisfactoria extensión, sin excesiva formación de sulfuro, aun empleado en exceso de la cantidad requerida para suministrar la requerida cantidad de azufre.

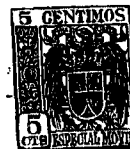
10 Son preferidos los tiofenos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula. Generalmente es empleada una gasolina conteniendo azufre predominantemente o por entero presente como tiofenos. Una gasolina preferida es una gasolina de vapor de cracker, producida por cracking, en presencia de vapor, fracciones destiladas de petróleo, por ejemplo.

15 Primera Fase Destilación o naftas, fracciones de preferencia hirviendo entre los 50 grados centígrados a 250 grados centígrados. Las temperaturas preferidas del cracking para la producción de gasolinas para emplear en el procedimiento

20 de la invención excede a los 593 grados centígrados; temperaturas convenientes son las comprendidas entre las 593 y 760 grados centígrados y las presiones convenientes del cracking son las comprendidas entre 0 a 4 kilogramos por por centímetro cuadrado. Preferiblemente las gasolinas tienen

25 un total de contenido de azufre de 0.005 a 0.2 por cien por peso.

Otra clase de compuesto orgánico de azufre que puede ser empleado consiste en los mercaptanos. No obstante en general cuando se emplea azufre elemental, ácido sulfhídrico,



sulfuro de carbono o compuestos orgánicos de azufre distintos a los tiofenos, el empleo de un exceso de estos materiales por encima de la cantidad que contiene la cantidad de azufre requerida para reaccionar con una proporción menor del níquel, conducirá a sulfuración excesiva del catalizador; cuando se emplean estos materiales ellos deben ser empleados en las cantidades estequiométricas requeridas para la sulfuración de la proporción requerida del níquel elemental presente en el catalizador.

10 Generalmente el tratamiento del catalizador para causar sulfuración debe efectuarse a una temperatura de 0 - 200 grados centígrados y a cualquier presión conveniente, siendo subatmosférica, atmosférica o superatmosférica.

15 Si se desea el tratamiento del catalizador puede efectuarse en presencia de hidrógeno.

La invención es ilustrada pero no limitada con referencia a los siguientes ejemplos:

E J E M P L O 1

20 Un material catalítico consistiendo de níquel en sepiolita fué preparado por impregnación granular de sepiolita con una solución amoniacaal de formiato de níquel (basada en el material estable a 540 grados centígrados.)

25 Muestras de catalizador fueron activadas por calentamiento a 250 grados centígrados en una corriente de hidrógeno (1000 volumen por volumen por hora) a presión atmosférica y se mantuvo este tratamiento durante dos horas.

El catalizador activado fué entonces enfriado en hidrógeno a la requerida temperatura.

Un 10 por cien en volumen de mezcla de isopreno en n-ep-



tano con cantidades adicionadas de tiofeno, fué pasado a través del recientemente activado catalizador níquel en sepiolita a 100 grados centígrados y 14 kilogramos por centímetro cuadrado en presencia de un exceso de hidrógeno (4 mol H₂ por mol bieno). Las concentraciones de hidrocarburos C₅ en el producto fueron medidas con gas cromatográfico a varios intervalos de tiempo. La tabla 1 siguiente muestra los resultados obtenidos empleando una mezcla conteniendo 0.01 por cien en volumen de tiofeno para las primeras 30 horas en corriente seguida por una mezcla conteniendo 0.05 por cien en volumen de tiofeno para las siguientes 20 horas.

T A B L A 1

Tiofeno Concentración	Horas en corriente	Concentración de C ₅ hidrocarburos (Mol %)			
		Parafinas	Monociclicas	Bienos no convertidos	
0.01	1	100	-	-	-
	10 ^{1/2}	98	2	-	-
	14 ^{1/2}	87	13	-	-
	20	77	23	-	-
	24 ^{1/2}	67	33	-	-
30	37	63	-	-	
0.05	37	19	81	-	-
	43 ^{1/2}	16	84	-	-
	50 v	6	94	1	-

La siguiente Tabla 2 muestra los datos obtenidos operando la misma provisión pero conteniendo tiofeno en una concentración de 0.52 gramos de tiofeno por 100 mililitros de mezcla.



T A B L A 2

282028

Tiempo Concentración	Horas en co- rriente	Concentración de C ₅ hidrocarburos (Mol%)		
		Parafinas	Monociclicas	Bieno no conver- tido
0.52	1	61	39	—
	2	35	65	—
	5	10	90	—
	12	4	96	< 1

Estos resultados muestran que empleando la provisión
 conteniendo elevado azufre, el catalizador se volvió condicio-
 nado y selectivo después de solamente 12 horas en corriente
 por cuanto la baja provisión de azufre requerida para ser tra-
 5 tado por 50 horas se obtuvo relativamente antes.

EXPERIMENTO

Una gasolina de vapor de cracker teniendo la composi-
 ción según la Tabla 3 y conteniendo 1 parte por millón de
 total azufre fué pasada a 2 volumen por volumen por hora con
 10 hidrógeno a 52 litros por hora a través de 50 mililitros del
 catalizador descrito en el ejemplo 1. La presión de reacción
 fué 14 kilogramos por centímetro cuadrado y la temperatura
 de reacción colocada entre 50-55 grados centígrados.

La temperatura aumenta como resultado de la hidrogena-
 15 ción, el hidrógeno conducido y el análisis del producto se
 muestra en la Tabla 3.



T A B L A 3

282028

Horas en corriente	Aumento de temperatura: grados centígrados.	Hidrógeno: litros por hora	Datos de la inspección del producto			
			Bromo: No	Aromáticos: cos ²	Olefinas: nas ²	Saturados ²
Provisión:	-	-	57.7	33	15	52
0-1	30	20	0.6	0.5	0.5	99.0
1-1 ¹ / ₂	32	-				
1 ¹ / ₂ -2	34	-				
2-2 ¹ / ₂	34	22				
2 ¹ / ₂ -3	34	23				
3-3 ¹ / ₂	-	23				
3 ¹ / ₂ -4	35	23	0.4	0.5	0.5	99
4-4 ¹ / ₂	-	-				
4 ¹ / ₂ -5	23	23				
5-5 ¹ / ₂	-	23				
6-7	22	24				
7-8	21	23				
8-9	19	24				
9-10	19	23	0.4	1.0	0.5	98.5
13-13 ¹ / ₂	21	21				
15-16	19	19	0.8	7.0	1.5	91.5

² tanto por cien de volumen por prueba FIA.

De los resultados según la Tabla 3 está claro que después de 16 horas en corriente, los productos han sido sobrehidrogenados.

E J E M P L O 2

5 En una muestra de la gasolina de vapor de cracker empleada en el experimento anteriormente descrito, y conteniendo 1 parte por millón de total azufre, fué adicionado tiofeno para llevar el contenido total de azufre por encima de 0.20 por cien en peso.

10 La mezcla fué pasada por 2 volumen por volumen por hora con hidrógeno a 62 litros por hora a través 50 mililitros del catalizador descrito en el ejemplo 1. La presión de reacción fué 14 kilómetros por centímetro cuadrado y la temperatura de



reacción fué 50-55 grados centígrados.

La temperatura aumenta como resultado de la hidrogenación, el hidrógeno conducido y el análisis del producto fueron como se muestra en la Tabla 4.

T A B L A 4

Provisión	Aumento de temperatura: grados centígrados	Hidrógeno: litros por hora	Datos de inspección del producto			
			Bromo N°	Aromáticos	Olefinas ⁵	Saturados ⁵
0-1	23	19	57.7	33	15	52
1-1½	25	20	2.3			
1½-2	25	20	0.8			
2-2½						
2½-3						
3-3½	22	19				
3½-4	21					
4-4½	19	16	2.8	9.5	1.0	89.5
4½-5	17	14				
5-5½	15	12				
5½-6	14	10	10.9	19.0	4.5	75.5
6-7	12	8	12.2			
7-8	10	7	14.0			
8-9	10	6				
9-10	10	6				
10-13½	8	4	17.8	27.0	8.0	65.0

⁵ tanto por cien de volumen por Método FIA.

Después de 13½ horas en corriente la selectividad del catalizador, como muestran los datos para el producto no ha llegado completamente a un nivel constante y hay todavía ligera sobrehidrogenación.

E J E M P L O 3

10 En una muestra de la gasolina de vapor de cracker emplea-



da en el experimento anteriormente descrito y conteniendo 1 parte por millón de total azufre fué adicionado tiofeno para llevar el contenido total de azufre a 0.27 por cien en peso.

Empleando esta provisión bajo las condiciones descritas en el experimento, la temperatura aumenta como resultado de la hidrogenación el hidrógeno conducido y el análisis del producto fueron como muestra la Tabla 5.

T A B L A 5

Horas en corriente	Aumento de temperatura: grados centígrados.	Hidrógeno: litros por hora	Datos de la inspección del producto			
Provisión:			Bromo N ^o	Aromáticos [#]	Oleí- finas [#]	Satura- dos [#]
0-1	17	19	57.7	33	15	52
1-1½	12	9	2.1	6.5	0.5	93.0
1½-2	"	"	7.7	16.5	3.0	81.0
2-2½	"	"	"	"	"	"
2½-3	5	5	23.4	30.5	8.5	61.0
3-3½	5	"	32.4	29.0	13.5	57.5
3½-4	"	"	"	"	"	"
4-4½	5	4	37.7	34.0	12.0	54.0
4½-5	5	"	42.1	31.5	14.5	54.0
5-5½	5	"	38.7	35.0	14.0	51.0
5½-6	"	"	"	"	"	"
6-6½	5	3	42.7	31.5	16.5	52.0

[#] tanto por cien por Método FIA.

Es de notar que el catalizador fué condicionado y hecho selectivo en menos de 3 horas con este elevado nivel de azufre en la provisión. Después de 6½ horas en corriente la actividad del catalizador había alcanzado un sustancialmente constante nivel.

N O T A

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



282028

exclusiva de:

- 5 1.- Un procedimiento para la hidrogenación parcial de gasolinas no saturadas que mejora una gasolina por la destrucción de sus constituyentes que forman goma en ella, con-
10 teniendo dicha gasolina monooleifinas acíclicas junto con a lo menos una bioleifina y conteniendo azufre sustancialmente integrado en la forma de tiofenos, el cual comprende el pa-
15 so de un material conteniendo azufre si se desea, hidrógeno, a través de un soporte catalizador conteniendo níquel, pre-
20 sente en mayor proporción como níquel elemental, hasta que un deseado grado de desactivación del catalizador ha sido alcan-
zado y después de esto pasando dicha gasolina e hidrógeno a través de dicho catalizador bajo condiciones que comprenden
una combinación de temperatura, presión, proporción de flui-
do de provisión y proporción de fluido de hidrógeno que cons-
tituyen una exactitud de hidrogenación tal que las bioleifi-
nas son convertidas sustancialmente y por completo a monoolei-
finas, sin apreciable conversión de dichas monooleifinas ací-
clicas a hidrocarburos saturados.
- 20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la modificación del catalizador se efectúa mediante un mate-
rial conteniendo azufre seleccionado de la clase A anterior-
mente definida.
- 25 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2 en el cual la modificación del catalizador se efectúa por trata-
miento con tiofeno (C_4H_4S).
- 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes en el cual el catalizador es tratado a una temperatura del orden de 0-200 grados centígrados.

282028



5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual el tratamiento del catalizador es efectuado en presencia de hidrógeno.

5 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual el catalizador comprende níquel soportado en sepiolita.

10 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual la provisión es una gasolina que contiene menos de 0.1 por cien en peso de total azufre.

8.- "Un procedimiento para la hidrogenación parcial de gasolinas no saturadas".

Consta la presente memoria descriptiva de dieciseis hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 19 de Octubre de 1962.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,

A BOVES DEL RIO
P. P.