

286253



286253

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "Un procedimiento de reducción de los hidrocarburos insaturados que tienden a formar goma en la gasolina" - - - -

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

El procedimiento objeto de la presente patente de introducción se refiere a la hidrogenación controlada de gasolinas que tienden a formar goma debido a la presencia de uno o más compuestos de hidrocarburos insaturados tales como estireno, ciclopentadieno u otros dienos conjugados entre otros. Un ejemplo de este tipo de gasolina es la gasolina de vapor de cracker que es descrita como una gasolina producida por cracking de un hidrocarburo de petróleo o mezcla de hidrocarburos que hierven en la gasolina • keroseno hirviendo a igual grado (es decir de 10 a 250 grados centígrados) en la presencia de vapor.

También los compuestos que forman goma en las gasolinas



pueden también contener otros compuestos insaturados tales como monoclefinas y aromáticos. Ya que estos compuestos son de relativamente alto número octano no es conveniente hidrogenar estos compuestos más de lo necesario para asegurar la mejora requerida en la tendencia de formación de goma. De aquí la necesidad de controlar la hidrogenación.

Después de la hidrogenación es conveniente pasar las gasolinas para separar una pequeña proporción de fondos, que hierven sobre el deseado punto final de ebullición de la gasolina. Este punto final de ebullición está normalmente en la región de 200 grados centígrados. Habiéndose ahora descubierto que se obtienen mejores resultados si la máxima temperatura de pasada es mantenida bajo una forma dada. El procedimiento de que se trata tiene como fin reducir la tendencia a la formación de goma de una gasolina conteniendo hidrocarburos insaturados formándola y comprende la hidrogenación de la gasolina para reducir dicha tendencia de formación de goma sin la hidrogenación de las monoclefinas y aromáticos a una extensión tal que el investigado número octano (con 1.5 mililitros TEL/19) del producto final es mayor que un número bajo del investigado número octano (con 1.5 mililitros TEL/10) de la provisión y vuelta a pasar del producto hidrogenado a una temperatura que no exceda los 250 grados centígrados para separar una pequeña proporción de fondos formados durante la hidrogenación y que hierven sobre el punto final de ebullición deseado de la gasolina. De preferencia la temperatura no debe exceder de 205 grados centígrados.

Esta pasada preferiblemente no elimina más que el 6 por cien en peso de restos pesados. Puesto que la temperatura más

286253



5 elevada acontecida en la base de una columna de destilación es, prácticamente, la temperatura que es mantenida inferior a 250 grados centígrados. Para ayudar la destilación bajo estas condiciones uno o más de los métodos siguientes pueden convenientemente ser empleados, precalentamiento del material que pasapor la columna de destilación, destilación en la presencia de vapor o destilación en la presencia de un gas inerte tal como nitrógeno o destilación a presiones inferiores a la presión atmosférica durante a lo menos la última parte de la pasada.

10

La hidrogenación de la gasolina puede convenientemente hacerse bajo las condiciones siguientes:

Temperatura	0 a 200 grados centígrados (de preferencia 80-180 grados centígrados)
Presión	0 a 70 kilogramos por centímetros cuadrado (preferentemente 14-35 kilogramos por centímetro cuadrado)
Proporción de gas (incluyendo el gas formado)	300 a 2000 pies cúbicos de hidrógeno/Barrel.
Tiempo de velocidad	0,5-10 volumen/volumen/hora de preferencia aproximadamente 2 volumen/volumen/hora

15

20 El gas hidrogenante, que puede ser usado en una sola vez a través de las bases o con reciclo, puede ser hidrógeno puro o un gas conteniendo a lo menos 25 mol por cien de hidrógeno, preferiblemente a lo menos 50 mol por cien de hidrógeno. Como es bien conocido en el arte, la exactitud de hidrogenación puede ser incrementada en razón a la presión parcial de hidrógeno, en razón a la temperatura de reacción, incrementando la relación hidrógeno/provisión, o disminuyendo la proporción de fluido. En general el hidrógeno consumido que es una medida

25 de la exactitud de hidrogenación, debe ser a lo menos 60 pies

286253

12



cúbicos/Barrel, preferiblemente a lo menos 120 pies cúbicos/
Barrel y puede ser más que 150 pies cúbicos/Barrel el lími-
te superior fijado para la indeseable sustancial reducción
del número octano de la gasolina por hidrogenación de mono-
olefinas y/o aromáticos más que es necesario para asegurar
la requerida mejora en la tendencia a formar goma. Para cier-
tas gasolinas un límite superior de 150 pies cúbicos/Barrel
puede ser adecuado pero para otros puede alcanzar 250 pies
cúbicos/Barrel. La solicitud de patente británica nº 24026/
58, solicitud nº 899.651, por ejemplo, expone un procedimien-
to que emplea elevado consumo de hidrógeno. Como antes se ha
establecido, el investigado número octano (con 1.5 mililitros
TEL/IG) del producto no es mayor que un número bajo del mí-
nero octano de la similarmente provisión de gasolina emple-
mada. Los investigados números octano emplomados se prefie-
ren como base de comparación ya que mientras pueda haber una
pequeña gota de investigados números octanos (claros) como
entre alimentación y producto, éste es compensado en el ca-
so de números octano emplomados por un incremento de plomo
réplica en el producto.

Las características de una gasolina comercial acepta-
ble son determinadas a lo largo de la pasada por su conduc-
to en uso. No obstante, ciertas pruebas pueden emplearse
para dar una indicación de la conducta de una gasolina en
un aparato durante el almacenado.

Disposiciones convenientes que dan una medida de la
estabilidad de la goma en gasolinas durante el almacenado
o en una máquina son la prueba de Período de Inducción
(Método D 525-55 ASTM). La Prueba de Goma Acelerada (D82-49),



y Prueba de Goma Existente (Método D361-57 ASTM).

Un conveniente procedimiento de hidrogenación es uno que emplea un soportado catalizador conteniendo níquel, particularmente un procedimiento como el reivindicado en la patente británica Nº 848.232. Ejemplos de soportes convenientes son: alúmina activada, un carbonato de metal Grupo II como carbonato calcio, sepiolita, (como se expone en la patente británica nº 24027/58 (Solicitud nº 899.652), o cualquier base que tenga una baja actividad para reacciones cracking y una baja actividad para las reacciones de polimerización. Otros ejemplos de tales bases de baja actividad son los óxidos de calcio, bario, estroncio o magnesio, tierras diatomeas, carburo silicio, cuarzo, carbón (por ejemplo carbón de leña y grafito) piedra pomez y alúmina desactivada. El catalizador preferiblemente contiene desde 1.0 a 50 por cien de níquel, en forma de níquel elemental por peso del catalizador total, más particularmente de 5 a 15 por cien en peso.

El catalizador de níquel puede ser preparado por impregnación de la base catalítica con una solución de una sal de níquel fácilmente descomponible, por ejemplo nitrato o acetato, seguido de secado de la mezcla y calcinado a temperaturas sobre 500 grados centígrados durante dos horas.

El catalizador puede también producirse mezclando juntamente compuestos de níquel finamente divididos, por ejemplo nitrato o acetato, con la base catalítica también finamente dividida y pelletizando y calcinando a temperaturas sobre 500 grados centígrados durante dos horas.

El catalizador puede también ser preparado empleando



formiato de níquel, empleando la impregnación técnica o la mezcla técnica. En estos casos es solamente necesario secar el catalizador sin necesidad de calcinarlo.

5 Antes de usarse, el catalizador como antes se ha preparado requiere su activación. Esta es convenientemente realizada por calentamiento del mismo (por ejemplo in situ en la planta reactora) de 150 a 600 grados centígrados en una corriente de hidrógeno o gas conteniendo hidrógeno, a una presión del orden de 0 a 14 kilogramos por centímetro cuadrado, 10 durante sobre tres días. La temperatura es preferiblemente mantenida a 200-300 grados centígrados y la presión la atmosférica. Cuando el catalizador es preparado de formiato de níquel, la activación puede ser realizada por calentamiento a 15 150 grados centígrados - 300 grados centígrados en una corriente de gas inerte durante corto tiempo, preferiblemente cerca de cuatro horas. Después del pretratamiento el catalizador no debe entrar en contacto con oxígeno o cualquier gas que lo contenga ya que ésto ocasionaría su desactivación.

20 El procedimiento de que se trata será ilustrado con los siguientes ejemplos:

E J E M P L O 1

25 Dos gasolinas de vapor de craaker fueron hidrogenadas empleando un catalizador de 9.35 por cien en peso de níquel en alúmina bajo las siguientes condiciones:

Presión	11.5 kilogramos por centímetro cuadrado
Tiempo de velocidad	2/volumen/volumen/hora.
Proporción de gas reciclado	580 pies cúbicos/Barrel
Calidad del gas	hidrógeno puro



Las gasolinas tratadas fueron establecidas por separación del C_4 y de los hidrocarburos más ligeros y entonces pasadas para separar los restos pesados. La temperatura máxima durante las pasadas fue distinta en cada caso para demostrar en efecto en la calidad del producto. El paso a temperaturas elevadas fue una destilación atmosférica normal, mientras que a bajas temperaturas la destilación fue efectuada en presencia de vapor.

Los datos de inspección en las provisiones y en el producto pasado se dan en la Tabla 1 siguiente:

T A B L A 1

Condiciones del proceso	Alimento		Producto	
	A	B	A	B
Temperatura	grados centígrados	-	150	97
H_2 consumido	grados SCE/B	-	98	61
Restos pesados separados por pasada a tanto por cien/peso		-	4.0	3.1
Temperatura base		-	274	217
Gravedad específica 16/16 grados centígrados		.7995	.7990	.7990
Recuperado a 70 grados centígrados	tanto por cien volumen	12	14	14
Recuperado a 100 grados centígrados	Tanto por cien volumen	39.5	40	42.5
Recuperado a 140 grados centígrados	"	74.5	78	73.5
Azufre total	" peso	0.025	-	0.012
Número Bromo		53.8	-	61.2
Goma existente miligramos/100 mililitros (después de lavado en n-heptano)		4	3	10



286253

:Goma acelerada miligramos/100	:	:	:	:	:
:mililitros (120 minutos) después:	:	:	:	:	:
:de lavado en n-heptano	: 9	: 20	: 22	: 10	:
:Período de inducción (minutos)	: 345	: 190	: 220	: 245	:
:Número octano (investigación	:	:	:	:	:
: elara)	: 95.6	: "	: 94.6	: 94.4	:
:Número octano + 1.5 n. TEL/IG	: 98.0	: "	: 97.4	: 97.6	:

Por la tabla se verá que el producto del Alimento A tiene peor período de inducción y goma acelerada que el alimento, es decir, la mejora efectuada por la hidrogenación ha sido mayor que la preponderada por la pasada a una temperatura de 274 grados centígrados. En la otra realización, el Alimento B que es peor que el Alimento A en relación a la goma y período de inducción ha sido mejorado por una hidrogenación de menor consumo de hidrógeno que el Alimento A unido con una pasada a una temperatura de 217 grados centígrados.

E J E M P L O 2

Este ejemplo muestra la ventaja de pasada a una temperatura inferior a 205 grados centígrados.

Dos gasolinas de vapor de cracker fueron hidrogenadas empleando un catalizador de 10 por cien en peso de níquel en greda bajo las siguientes condiciones:

Presión	17,5 kilogramos por centímetro cuadrado
Tiempo de velocidad	2 volumen/volumen/hora
Proporción de gas reciclado	700 pies cúbicos/Barrel
Calidad del gas	Gas plataformado con 6 por cien en volumen de hidrógeno

Los productos crudos fueron estabilizados por separación del C₄ y los hidrocarburos ligeros y entonces pasados a dos:

286253



5 distintas temperaturas. Un producto fué pasado bajo condiciones de instalación atmosférica normal a una temperatura máxima base de 288 grados centígrados. El otro producto fué pasado por destilación normalmente a cerca 50 por cien en volumen de fondos con una temperatura base máxima de 150 grados centígrados y luego destilación al vapor de estos fondos. En este proceder la temperatura base máxima fué mantenida a 169 grados centígrados.

10 Los datos de inspección en la provisión y productos pasados y las condiciones empleadas en el proceso están indicadas en la Tabla 2 siguiente:

T A B L A 2

Condiciones del proceso	Alimento A.	Producto de Alimento A.	Alimento B.	Producto de alimento B.
Temperatura	grados centígrados	1170 160	-	150
H ₂ consumido	SCF/B	167 177	-	179
Restos pesados separados por pasada a	tanto por cien peso	3.6 3.6	-	97 por cien volumen máximas
Temperatura base máxima	grados centígrados	288 288	-	169
Gravedad específica	16/16 grados centígrados	.7880	.7815 7820	.7825 .7770
Recuperado a 70 grados centígrados	tanto por cien volumen	23.5	21.5 26	13 11.5
Recuperado a 100 grados centígrados	tanto por cien volumen	58.5	60 61.5	46 46.5
Recuperado a 140 grados centígrados	" "	83.5	88 88	83.5 86.5

286253

42



: Azufre total	: tanto por	:	:	:	:	:	:
: Número Bromo	: cien peso	: 0.012	: .008	: .007	: .009	: .008	:
: Goma existente	: miligramos/	: 59.6	: 50.8	: -	: 67.4	: 53.4	:
: (después de la-	: 100 milili-	:	:	:	:	:	:
: vado en n-heptano	: tros	: 2	: 1	: 1	: 8	: traza	:
: Goma acelerada (120	:	:	:	:	:	:	:
: minutos)	: "	: 14	: 4	: 8	: 38	: 2	:
: (después de la-	:	:	:	:	:	:	:
: vado en n-heptano)	:	:	:	:	:	:	:
: Período de inducción minutos	:	: 25	: 390	: 245	: 270	: >720	:
: Número octano (investigación)	:	:	:	:	:	:	:
: claro	:	: 95.6	: 94.1	: 94.3	: 93.2	: 92.3	:
: Número octano (investigación)	:	:	:	:	:	:	:
: + 1.5 mililitros TEL/IG	:	: -	: -	: -	: 96.2	: 96.8	:
: Número octano (investigación)	:	:	:	:	:	:	:
: + 1.8 mililitros TEL/IB	:	: 98.0	: 98.1	: 98.6	: -	: -	:
: Clasificación Lauson miligra-	:	:	:	:	:	:	:
: mos/3.25 USG (después de ac-	:	:	:	:	:	:	:
: tuar durante 20 días a 43.5	:	:	:	:	:	:	:
: grados centígrados	:	: 156	: 155	: 389	:	: 39	:

Se notará que la provisión B tiene muy mala goma Acelerada y clasificación Lauson, y una insatisfactoria proporción de período de Inducción. Por hidrogenación a un consumo de hidrógeno de 179 pies cúbicos/Barrel y entonces pasada a una temperatura base máxima de 169 grados centígrados, se obtuvo una mejora muy marcada en todas las tres clasificaciones. Comparativamente la provisión A tenía mejor goma Acelerada y clasificación vieja Lauson. No obstante, hidrogenando esta provisión con aproximadamente el mismo consumo de hidrógeno y pasándola a una elevada temperatura base máxima (288 grados centígrados) la mejora fué mucho menor.

E J E M P L O 3

Una gasolina de vapor de craquer fué hidrogenada empleando un catalizador de 9,15 por cien en peso de níquel en alúmina bajo las condiciones siguientes.

286253



Presión	15,4 kilogramos por centímetro cuadrado
Tiempo de velocidad	2 volumen/volumen/hora
Proporción de gas reciclado	1.000 pies cúbicos/Barrel
5 Calidad del gas	Hidrógeno puro.

El producto crudo fué pasado por dos métodos distintos con temperaturas base máximas de 150 grados centígrados y 273 grados centígrados respectivamente.

10 Los datos de inspección en la provisión y productos pasados se indican en la Tabla 3 siguiente:

T A B L A 3

Condiciones del proceso	Alimento	Producto	
Temperatura	grados cen-	150	150
	tigrados		
H consumido	SCF/B	122	122
2			
Restos pesados se-	tanto por	3.5	3.8
parados por pasada	cien peso		
Temperatura base máxima	grados cen-	275	150
	tigrados		
Gravedad específica 16/16 gra-	.7330	.7270	.7270
dos Centígrados			
Recuperado a 70 gra-	57.5	58.6	-
dos centígrados	tanto por		
	cien volu-		
	men		
Recuperado a 100	82	83.5	-
grados centígra-			
dos			
Recuperado a 140			
grados centígra-			
dos	tanto por		
	cien volu-		
	men		
Azufre total	91.5	92.0	-
	0.006	0.002	-
Número bromo	60.4	49.5	-

286253



: Goma existente miligramos/	:	:	:
: (después de lava- 100 milili-	:	:	:
: do en n-heptano) tros	:	1	1
: Goma acelerada	:	:	:
: (120 minutos)(des-	:	9	4
: pués de levado en	:	:	:
: n-heptano	:	:	:
: Período de induc-	:	:	:
: ción minutos	:	570	>720
: Número octano (investigación)	:	83.6	-
: clara	:	:	:
: Número octano (investigación)	:	:	:
: + 1.5 mililitros	:	95.1	-
: TEL/IG	:	:	:

Los resultados muestran que mientras se efectuó una mejora por hidrogenación y pasada a una temperatura base máxima de 273 grados centígrados, una mayor mejora se obtuvo con pasada a una temperatura base máxima de 150 grados centígrados.

NOTA

- 5 Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:
- 10 1.- Un procedimiento de reducción de los hidrocarburos insaturados que tienden a formar goma en la gasolina, que comprende la hidrogenación de la gasolina para reducir dicha tendencia a formar goma sin la hidrogenación de monocolefinas y aromáticos a una extensión tal que el número octano investigado (con 1.5 mililitros TEL/19) del producto final es mayor que un número bajo que un número octano investigado

15 (con 1.5 mililitros TEL/19) de la provisión y pasada del producto hidrogenado a una temperatura que no excede los 250 grados centígrados para separar una pequeña proporción de fondos formados durante la hidrogenación y ebullición sobre el deseado punto de ebullición final de la gasolina.

20 2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1,



286253

caracterizado por el hecho de que la temperatura de pasada no debe exceder de los 205 grados centígrados.

5 3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho de que no más del 6 por cien en peso de los fondos es separado.

4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que la gasolina es una gasolina de vapor de cracker.

10 5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el hidrógeno consumido va de los 60 a 250 pies cúbicos/Barrel.

15 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en 5, caracterizado por el hecho de que el hidrógeno consumido va de los 120 a 250 pies cúbicos/Barrel.

7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el catalizador comprende níquel en un soporte.

20 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en 7, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene desde 1 a 50 por cien de níquel en forma de níquel elemental, por peso del catalizador total, preferentemente de 5 a 15 por cien por peso.

25 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado por el hecho de que, durante la hidrogenación, la temperatura es de 0-200 grados centígrados, preferentemente 80-180 grados centígrados, y la presión es de 0-70 kilogramos por

12



- 14 -

286253

centímetro cuadrado, preferentemente 14-35 kilogramos por centímetro cuadrado.

10.- Un procedimiento, tal como el especificado en 9, caracterizado por el hecho de que, durante la hidrogenación, la proporción de gas es de 300-2000 pies cúbicos de hidrógeno/Barrel y el tiempo de velocidad es 0,5-10 volumen/volumen/hora.

11.- "Un procedimiento de reducción de los hidrocarburos insaturados que tienden a formar goma en la gasolina".

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

Barcelona, 12 de Marzo de 1963.

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

J. BOMEI DEL BUI
P. P.