

286422



286422

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "Un procedimiento para la hidrogenación de una gasolina
conteniendo hidrocarburos insaturados formando goma a través
de un catalizador soportado conteniendo níquel" - - - - -

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

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El procedimiento se refiere a la hidrogenación contro-
lada de gasolinas que tienden a formar goma, debido a la
presencia de uno o más compuestos de hidrocarburos insatura-
dos tales como estireno, ciclopentadieno u otros dienos con-
jugados. Un ejemplo de gasolina de este tipo es la gasolina
de vapor de cracker que es definida como una gasolina producida
por cracking de un hidrocarburo de petróleo o mezcla de
hidrocarburos de ebullición en la gasolina o keroseno que
hierven en el orden de desde 10 a 250 grados centígrados en
presencia de vapor. Además los compuestos que forman goma
en las gasolinas pueden también contener otros compuestos
insaturados tales como monoclefinas y aromáticos. Puesto



que estos compuestos son de relativamente elevado número octano es poco deseable hidrogenar tales 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.

5

Es conocido un procedimiento para mejorar una gasolina por la destrucción de los constituyentes que forman goma en ella, conteniendo dicha gasolina monoolefinas acíclicas junto con a lo menos una diolefina el cual comprende el paso de dicha gasolina con hidrógeno a través de un catalizador soportado conteniendo níquel que, bajo las condiciones de operación, está presente en mayor proporción como níquel elemental, comprendiendo dichas condiciones una combinación de temperatura, presión, proporción de marcha del aprovisionamiento y del hidrógeno que constituye una hidrogenación exacta tal que las diolefinas son convertidas sustancial y completamente a monoolefinas, sin apreciable conversión de dichas monoolefinas acíclicas a hidrocarburos saturados. El hidrógeno consumido por pasada puede ser del orden de 50-150 pies cúbicos por Barrel y la hidrogenación exacta está preferiblemente controlada para obtener una gasolina tratada que tiene un buscado número octano (claro) que es inferior al de la provisión nada más que una pequeña predeterminada cantidad, por ejemplo no más que 2,5 números.

10

15

20

25

Ha sido ahora descubierto que, para producir gasolinas comerciales empleando un procedimiento y provisión tal como el anteriormente indicado, la hidrogenación debe ser efectuada bajo particulares condiciones controladas. Ha sido también descubierto que estas condiciones están relacionadas con la

286422



gravada específica de la gasolina.

Según el procedimiento objeto de la presente patente una gasolina conteniendo hidrocarburos insaturados formando goma, particularmente una gasolina de vapor de cracker, es hidrogenada a través de un catalizador soportado conteniendo níquel, el cual bajo las condiciones de operación está presente en mayor proporción como níquel elemental, bajo condiciones tales que la cantidad de hidrógeno consumido es a lo menos 120 pies cúbicos por Barrel pero inferior a la que en la hidrogenación de monoclefinas y/o aromáticos excede la cantidad que debe dar un producto final que tenga un investigado número octano (con 1.5 mililitros de plomo tetracilo por galón imperial) mayor que un número inferior al investigado número octano (con 1.5 mililitros de plomo tetraetílico por galón imperial) de la provisión.

En ciertas circunstancias el hidrógeno consumido puede ser a lo menos 150 pies cúbicos por Barrel; particularmente cuando la gasolina tiene una gravedad específica a 16 grados centígrados/16 grados centígrados superior a 0.76 el hidrógeno consumido debe preferiblemente ser a lo menos 140 pies cúbicos por Barrel y más particularmente a lo menos 150 pies cúbicos por Barrel.

El límite más alto de hidrógeno consumido está determinado por la indeseable reducción del número octano de la gasolina por hidrogenación innecesaria de monoclefinas y/o aromáticos. En práctica es conveniente un consumo de hidrógeno menor de 250 pies cúbicos por Barrel. Como antes se ha establecido el criterio para determinar el límite máximo de consumo de hidrógeno es que el número octano investigado



- 4 -

286422

(con 1,5 mililitros de plomo tetraciclo por galón imperial)
de la gasolina no sea mayor que un número octano más bajo al número octano de la provisión de gasolina emplomada. Los emplomados números octano investigados son preferidos como una base de comparación ya que, mientras pueda haber alguna ligera gota de números octano entre alimentación y producto, éstos son compensados en el caso de emplomados números octano por un incremento de plomo réplica del producto.

El producto es preferiblemente repasado para apartar una pequeña proporción de objetos molestos, por ejemplos en un 6 por cien en peso o menos. Es particularmente preferido que al repetir la pasada la temperatura máxima no exceda de 250 grados centígrados y preferiblemente no exceda de los 205 grados centígrados. Por control de la temperatura a 250 grados centígrados o más baja se ha comprobado que la estabilidad de las gasolinas tratadas es mucho mejor, o alternativamente que el mismo grado de estabilidad puede obtenerse con menor consumo de hidrógeno. Puesto que la temperatura más elevada que se encuentra en la base de una columna de destilación es prácticamente, una temperatura que se mantiene por abajo de los 250 grados centígrados. Para ayudar la destilación bajo estas condiciones, uno o más de los siguientes métodos pueden convenientemente ser empleados: precalentamiento del material que pasa por la columna de destilación, destilación en presencia de vapor, destilación en 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.

Las características de una aceptable gasolina comercial están determinadas durante la pasada por su conducta en el



- 5 -

286422

uso. No obstante pueden emplearse ciertas pruebas para producir una indicación de la conducta de una gasolina en un aparato o durante almacenado y estas comprenden:

5 Método ASTM = D873-49 titulado Estabilidad de Oxidación de Combustibles de Aviación. Método ASTM = D525-55 titulado Estabilidad de Oxidación de la Gasolina, y la prueba Lauson descrita en el Petroleum Engineer, volumen 27 páginas C19-C30 (Noviembre 1955).

10 Como una guía al tiempo que se usan estas pruebas, el producto debe, preferiblemente tener una Goma Acelerada presente no mayor que 5 miligramos/100 mililitros, un período de Inducción no menor que 240 minutos y preferiblemente no menor que 360 minutos, y una vieja clasificación Lauson de no más que 100 miligramos/3.25 US galones.

15 Como se ha establecido el proceso de hidrogenación de que se trata emplea un soporte catalizador que contiene níquel. Ejemplos de convenientes soportes son: alúmina activada, carbonato de un metal Grupo II tal como carbonato cálcico, sepiolita o cualquier base que tenga una baja actividad para las reacciones del cracking y una pequeña actividad de reacciones de polimerización. Otros ejemplos de bases de baja actividad son el calcio, bario, estroncio u óxidos de magnesio, tierras diatomeas, ladrillo refractario derivado de tierras diatomeas, carburo de silicio, sílice, carbón (por ejemplo carbón de leña y grafito) piedra pómez y alúmina desactivada.

20

25

El catalizador empleado en el presente procedimiento es un catalizador de níquel o de un compuesto de níquel soportado en una base de sepiolita conteniendo preferiblemente de 1 a 50 por cien de níquel en forma de níquel elemental, por peso total



18 MA

- 6 -

286422

del catalizador, más particularmente de 5 a 15 por cien.

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

El catalizador puede también producirse mezclando juntos finamente divididos compuestos de níquel, por ejemplo nitrato, acetato con la base catalítica en forma también finamente dividida, pelletizando y calcinando a temperatura superior a 500 grados centígrados durante dos horas.

El catalizador puede también prepararse empleando formiato de níquel empleando la impregnación técnica o empleando la mezcla técnica. En estos casos es solamente necesario secar el catalizador sin necesidad de calcinar.

Antes de usarse, el catalizador así preparado requiere activación. Esta es convenientemente efectuada por calentamiento (por ejemplo en la misma planta reactiva) de 150 grados centígrados a 600 grados centígrados en una corriente de hidrógeno o hidrógeno conteniendo gas, a una presión del orden de 0 a 14 kilogramos por centímetro cuadrado durante tres días. La temperatura es preferiblemente mantenida a 200-300 grados centígrados y la presión a la atmosférica. Cuando el catalizador es preparado de formiato de níquel la activación puede producirse por calentamiento de 150 grados centígrados a 300 grados centígrados en una corriente de gas inerte durante un corto período de tiempo, preferiblemente cuatro horas. Después del pretratamiento el catalizador no puede entrar en contacto con ningún gas que contenga oxígeno o con oxígeno



= 7 =

286422

pues éste causaría la desactivación.

La hidrogenación puede convenientemente efectuarse bajo las condiciones siguientes:

	Temperatura	0 a 200 grados centígrados de preferencia 80-180 grados centígrados)
5	Presión	0 a 70 kilogramos/centímetro cuadrado (preferiblemente 14-35 kilogramos/centímetro cuadrado)
	Proporción de gas	300 a 2000 pies cúbicos de hidrógeno/Barrel
10	Tiempo de velocidad	0.5-10 volumen/volumen/hora de preferencia cerca de 2 volumen/volumen/hora.

El gas hidrogenador que puede ser empleado de una vez a través de la base 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 sabido en el arte, el rigor de hidrogenación puede ser aumentado elevando la presión parcial, de hidrógeno, elevando la temperatura de reacción e incrementando la proporción hidrógeno/provisión o disminuyendo la proporción de fluido.

El procedimiento es seguidamente ilustrado con referencia a los siguientes ejemplos.

E J E M P L O 1.

Este ejemplo muestra el efecto de operación con consumo de hidrógeno de 190 pies cúbicos/Barrel.

Una gasolina de vapor de cracker fué hidrogenada empleando un catalizador de 10 por cien en peso de níquel en greda bajo las condiciones siguientes:

286422



Presión	17,5 kilogramos por centímetro cuadrado
Temperatura	180 grados centígrados
Tiempo de velocidad	2 volumen/volumen/hora
Proporción de gas reciclado	700 pies cúbicos/Barrel
5 Calidad del gas	=gas plataformada conteniendo 76 por cien volúmenes de hidrógeno

La gasolina tratada fué estabilizada por separación del C₄ y los hidrocarburos más ligeros y pasada para separar 3.6-3.7 por cien de objetos pesados, siendo la temperatura máxima durante la pasada 288 grados centígrados.

10 Los datos de inspección en la provisión y en el producto se dan en la Tabla 1 siguiente:

T A B L A 1

Condiciones del proceso	Alimento		
Temperatura grados centígrados	=	180	180
H ₂ consumido pies cúbicos/Barrel	=	190	190
Cuerpos pesados aportados por pasada a 288 grados centígrados temperatura base tanto por cien peso	=	3.7	3.6
Gravedad específica 16/16 grados centígrados	.7880	.7780	.7800
Recuperado 70 grados centígrados tanto por cien volumen	23.5	26	26
Recuperado a 100 grados centígrados	58.5	62.5	62.5
Recuperado a 140 grados centígrados	83.5	88.5	87
Azufre total tanto por cien peso	0.012	=	=
Número Bromo	59.6	=	=



- 9 -

286422

: Goma existente mi-	:	:	:	:
: ligramos/100 milili-	:	:	:	:
: tros (después del la-	:	:	:	:
: vado de n-heptano	:	2	1	Traza
: Goma acelerada mg/100	:	:	:	:
: mililitros (120 minu-	:	:	:	:
: tos) (después de lava-	:	:	:	:
: do de n-heptano	:	14	2	2
: Periodo de Inducción (minutos)	:	25	720	580
: Número octano (residuo claro)	:	95.6	94.0	94.4
: Número octano + 1.8 mililitros	:	:	:	:
: TEL/IG	:	98.0	98.1	98.6
: Clasificación Lauson miligramo//:	:	:	:	:
: 3.25 USG (después de 20 días de	:	:	:	:
: operación a 43.5 grados centígra-	:	:	:	:
: dos	:	156	:	80
:	:	:	:	:

De la tabla se desprende que la provisión no satisfizo ninguno de los límites preferidos para las tres pruebas mencionadas antes, a saber: goma acelerada (método ASTM - D873-49), tiempo de inducción (método ASTM - D525-55) y vieja clasificación Lauson (prueba Lauson-Petroleum Engineer, Noviembre 55). Con un consumo de hidrógeno de 190 pies cúbicos/Barrel no obstante, la gasolina obtenida estuvo totalmente dentro de los límites preferidos. Debe también notarse que el mismo consumo de hidrógeno de 190 pies cúbicos/Barrel la investigación del número octano del producto es a lo menos como el de las similares provisiones emplomadas. Mientras haya una pequeña gota del número octano investigado entre aligento y producto, esta gota ha sido más que suficiente para el incrementado plomo réplica del producto.

E J E M P L O 2

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

Una gasolina de vapor de cracker fué hidrogenada empleando un catalizador de 9.15 por cien en peso de níquel en alú-



286422

mina bajo las siguientes condiciones:

	Presión	15,4 kilogramos por centímetro cuadrado
	Temperatura	150 grados centígrados
5	Proporción de gas reciclado	1000 pies cúbicos/Barrel
	Tiempo de velocidad	2 volumen/volumen/hora
	Calidad del gas	hidrógeno puro

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

Los datos de inspección en la provisión y productos pasados están determinados en la Tabla 2 siguiente:

T A B L A 2

Condiciones del proceso		Alimento		
Temperatura	grados centígrados	-	150	150
Hidrógeno consumido	Pies cúbicos/Barrel	-	122	122
Cuerpos pesados separados pasados	Tanto por cien peso	-	3.5	3.8
Temperatura máxima de la base	grados centígrados	-	273	150
Gravedad específica 16/16	grados centígrados	57.330	57.270	57.270
Recuperado a 70 grados centígrados	tanto por cien volumen	57.5	58.0	-
Recuperado a 100 grados centígrados	"	82	83.5	-
Recuperado a 140 grados centígrados	"	91.5	92.0	-



286422

: Azufre total	tanto	por cien	:	:	:	:
:	peso	:	0.006	:	0.002	:
: Número Bromo	:	:	60.4	:	49.5	:
: Goma existente	:	:	:	:	:	:
: miligramos/100mi-	:	:	:	:	:	:
: lilitros (después	:	:	:	:	:	:
: de lavado en n-hep-	:	:	:	:	:	:
: tano)	:	:	3	:	1	:
: Goma acelerada (120	:	:	:	:	:	:
: minutos) miligramos/	:	:	:	:	:	:
: 100 mililitros (des-	:	:	:	:	:	:
: pués de lavado en n-	:	:	:	:	:	:
: heptano	:	:	15	:	9	:
: Tiempo de inducción	minutos	:	245	:	570	:
: Número octano (in-	:	:	:	:	:	:
: vestigación) claro	:	:	89.7	:	83.6	:
: Número octano (in-	:	:	:	:	:	:
: vestigación) + 1.5	:	:	:	:	:	:
: mililitros TEL/IG	:	:	95.4	:	95.1	:

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

5

E J E M P L O 3

Este ejemplo muestra el efecto de un consumo correcto de hidrógeno y una temperatura satisfactoria de pasada:

Las gasolinas de vapor de cracker fueron hidrogenadas empleando un catalizador de 10.0 por cien en peso de níquel en sepiolita bajo las siguientes condiciones:

10

Presión	24,6 kilogramos por centímetro cuadrado
Temperatura	160 grados centígrados
Tiempo de velocidad	2 volumen/volumen/hora
15 Proporción de gas reciclado	500 pies cúbicos/Barrel
Calidad del gas	Gas plataformado con 71.3 por cien en volumen de hidrógeno

286422



El producto crudo fué pasado para separar 3 por cien en volumen de fondos. El producto fué precalentado antes de pasar por la columna de pasada de manera que ésta se efectuó a una temperatura base máxima de cerca 230 grados centígrados.

5.

Los datos de inspección en la provisión y productos se dan en la Tabla 3 siguiente:

T A B L A 3

Temperatura	grados centígrados	166 grados centígrados	166 grados centígrados
H ₂ consumido	Pies cúbicos/Barrel	134	151
Cuerpos pesados separados por pasada	tanto por cien peso	3.9	3.6
Temperatura máxima de base	grados centígrados	233	230
Gravedad específica a 16/16	grados centígrados	0.7255	0.7755
Recuperado a 70 grados centígrados	tanto por cien volumen	60	15.0
Recuperado a 100 grados centígrados	"	83.5	48.5
Recuperado a 140 grados centígrados	"	91.0	88.0
Azufre total	peso	0.012	0.003
Número Bromo		56.2	49.6
Goma existente miligramos/100 mililitros (después de lavado en n-heptano)		5	2
Goma acelerada miligramos/100 mililitros (después de lavado en n-heptano)		16	3
Periodo de inducción minutos		355	605
Número octano (investigación) claro		89.7	89.6
Número octano (investigación) + 1.5 mililitros TEL/IG		95.3	95.4



286422

:Clasificación Lauson miligra-	:	:	:	:
:mos/3.25 USG. despnes de 20	: 282	: 98	: 475	: 68
:días de operación a 43.5 gra-	:	:	:	:
: dos centígrados	:	:	:	:

En ambos casos se obtuvieron gasolinas satisfactorias.

E J E M P L O 4

Este ejemplo es un ejemplo comparativo para mostrar el efecto de operación con un bajo consumo de hidrógeno.

Una gasolina de vapor de cracking fué hidrogenada em-
5 pleando un catalizador de 9.35 por cien en peso de níquel en alúmina bajo las condiciones siguientes:

Presión	11,5 kilogramos por centímetro cuadrado
Temperatura	171 grados centígrados
Tiempo de velocidad	2 volumen/volumen/hora
10 Proporción de gas reciclado	580 pies cúbicos/Barrel
Calidad del gas	Hidrógeno puro

15 La gasolina tratada fué pasada para separar 4 por cien en peso de fondos, efectuándose la pasada en forma de vapor para limitar la temperatura base a un máximo de 182 grados centígrados.

Los datos de inspección de la provisión y el producto de pasada se dan en la Tabla 4 siguiente:



286422

T A B L A 4

Temperatura		171 grados centí- grados
Hidrógeno consumido SCF/B		78
Cuerpos pesados separados por pasada a 182 grados centígrados	Provisión	
	tanto por 100 peso	4.0
Gravedad específica 16/16 grados centígrados	.7250	.7250
Recuperado a 70 grados centígrados	tanto por cien volumen	51
Recuperado a 100 grados centígrados	"	77
Recuperado a 140 grados centígrados	"	99.5
Azufre total	peso	0.001
Número Bromo		47.5
Goma existente miligramos/100 mililitros		14
Goma acelerada (120 minutos)		53
Periodo de inducción (minutos)		240
Numero octano (investigación clara)		87.9
Número octano + 1.5 mililitros TEL/IG		95.5
Clasificación Lauson miligramos/3.25 USG después de 20 días de operación a 43,5 grados centígrados		435
		178

Los resultados muestran que el empleo de un bajo consumo de hidrógeno de 78 pies cúbicos/Barrel no fué suficiente para mejorar la vieja clasificación Lauson a la deseada presencia de menos que 100.



NOTA

286422

Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:

5 1.- Un procedimiento para la hidrogenación de una gasolina conteniendo hidrocarburos insaturados formando goma a través de un catalizador soportado conteniendo níquel que bajo condiciones de operación está presente en mayor proporción como níquel elemental en el cual el hidrógeno consumido es a lo menos 120 pies cúbicos/Barrel pero inferior que al que excede a la
10 cantidad de hidrogenación de monocolefinas y/o aromáticos que daría un producto final teniendo un investigado número octano (con 1.5 mililitros de plomo tetracilo por Galón Imperial) mayor que un número bajo al investigado número octano (con 1.5 mililitros de plomo tetracilo por Galón Imperial) de la provi-
15 sión.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, en el cual la gasolina tiene una gravedad específica de 16 grados centígrados/16 grados centígrados de aproximadamente 0.76 y el hidrógeno consumido es a lo menos 140 pies cúbicos por
20 Barrel.

3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1 o 2, en el cual el hidrógeno consumido es a lo menos 150 pies cúbicos por Barrel.

4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, 2 o
25 3, en el cual el hidrógeno consumido no debe exceder de 250 pies cúbicos por Barrel.

5.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, 2, 3 o 4, en el cual la gasolina es una gasolina de vapor de cracker.

6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una

7 8 MAR



cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en el cual el producto es vuelto a pasar para separar una pequeña proporción de restos pesados.

5 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en 6, en el cual no son separados más que 6 por cien en peso de restos pesados.

10 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en el cual el producto tiene una Goma Acelerada presente en no mayor cantidad que 5 miligramos por 100 mililitros y un Periodo de Inducción no menor que 240 minutos y una vieja clasificación Lauson no mayor que 100 miligramos por 3,25 U.S. galones.

15 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, en el cual el catalizador contiene desde 1 a 50 por cien de níquel, presente en forma de níquel elemental, por peso del catalizador total, preferiblemente de 5 a 15 por cien en peso.

20 10.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, en el cual la temperatura es 0 - 200 grados centígrados, preferiblemente 80 - 180 grados centígrados, y la presión es 0 - 70 kilogramos por centímetro cuadrado, preferiblemente 14 - 35 kilogramos por centímetro cuadrado.

25 11.- Un procedimiento, tal como el especificado en 10, en el cual la proporción de gas es 300 - 2000 pies cúbicos de hidrógeno por Barrel y el tiempo de velocidad es 0,5 - 10 volumen/volumen/hora.

12.- "Un procedimiento para la hidrogenación de una gasolina conteniendo hidrocarburos insaturados formando goma

286422



a través de un catalizador soportado conteniendo níquel!

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

Barcelona, 18 de Marzo de 1963.

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

J. BONET DEL RIO
P. P.