

Caso S.1305.



294689

PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

por "Un perfeccionamiento en los catalizadores que comprenden níquel usados para la hidrogenación de compuestos orgánicos" -----

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 los catalizadores que comprenden níquel o un compuesto de níquel soportado en una base de sepiolita y su uso para la hidrogenación de compuestos orgánicos.

5

Son conocidos los catalizadores que comprenden níquel o un compuesto de níquel soportado en una base que consiste esencialmente de sepiolita y su uso para la hidrogenación de compuestos orgánicos, particularmente para reducir la tendencia a la formación de goma de una gasolina que contiene di-olefinas y/o estirenos. El uso de una base de sepiolita es particularmente beneficioso por el hecho que tiene

294689



una débil actividad para formar reacciones indeseables tales como cracking y polimerización, pero se ha establecido recientemente que no es completamente inactiva. Esto está probado por ejemplo por el hecho que muestra una significativa actividad de isomerización olefina a temperaturas moderadas.

La presente invención está interesada en una mayor reducción de la actividad de la sepiolita y según esto en un catalizador que comprende níquel o un compuesto de níquel, una base que consiste esencialmente de sepiolita y a lo menos 0.1 por cien en peso de la sepiolita de un aditivo metal alcalino o metal alcalinotérreo.

La sepiolita es una arcilla mineral obtenible en el comercio, ya sea natural o bien preparada sintéticamente siendo su fórmula ideal $H_4Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$ y es también conocida como Meerschaum.

De preferencia la cantidad de metal alcalino o metal alcalinotérreo adicionado está entre 0,1 y 5 por cien en peso. Un conveniente nivel de adición es 0,5 por cien en peso. No obstante, sepiolitas obtenibles en el comercio pueden aún contener menos cantidades de metales alcalinos (por ejemplo 1 por cien en peso) y la cantidad total de metal alcalino o metales alcalinotérreos deberá, por lo tanto, aún exceder tales cantidades. La cantidad total de metal alcalino puede ser a lo menos 1,1 por cien en peso, más particularmente 1,1 a 6 por cien en peso.

De preferencia el catalizador contiene de 1 a 50 por cien en peso de níquel (expresado como níquel elemental) por peso del catalizador total, y más particularmente de 5 a 25



294689

por cien en peso.

5 El catalizador puede ser preparado de cualquiera manera conveniente y la presente invención comprende un método para la preparación de un catalizador que incluye la adición a una base material, que consiste esencialmente de sepiolita, de a lo menos 0.1 por cien en peso de un metal alcalino o metal alcalinotérreo y también níquel, en su arreglo. De preferencia el metal alcalino o metal alcalinotérreo es adicionado antes que el níquel. Las cantidades de metal alcalino o metal alcalinotérreo adicionadas pueden ser las descritas antes.

10 El empleo de los términos "metal alcalino o metal alcalinotérreo", comprenden, pero no limitada, la adición de estos materiales como metales. Es en realidad preferida la adición de los mismos como compuestos. Los compuestos pueden estar en estado líquido o gaseoso, y un método particular preferido es la impregnación de la sepiolita empleando una solución acuosa de un metal alcalino o metal alcalinotérreo compuesto.

15 De preferencia el metal alcalino o metal alcalinotérreo compuesto que es empleado en la formación del catalizador es un compuesto iónico. De preferencia este compuesto es un compuesto que es capaz de suministrar cationes metal bajo las condiciones en las cuales es conducido en contacto con la sepiolita o bajo condiciones empleadas subsecuentemente.

20 De preferencia la sepiolita es tratada después del contacto para disociar el metal alcalino o metal alcalinotérreo compuesto, por ejemplo por calcinación, y el compuesto empleado es preferiblemente uno que puede ser disociado por calentamiento sin desperdiciar otros elementos en la se-

294689



sepiolita. Compuestos particularmente convenientes son los hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y las sales de ácidos orgánicos, particularmente ácidos carboxílicos, por ejemplo formiatos, acetatos y oxalatos.

5 Puede ser conveniente, antes de la adición del metal alcalino o metal alcalinotérreo calcinar la sepiolita para eliminar cualquier mezcla de otro material volátil.

El níquel puede ser adicionado de cualquier manera conveniente, de preferencia en forma de un compuesto de níquel. Así la sepiolita puede ser impregnada con una solución acuosa de una sal de níquel, por ejemplo nitrato de níquel, y secada. Por calcinación el nitrato de níquel es convertido en óxido de níquel y para ciertos usos, ésta puede ser una conveniente forma de catalizador activo. No obstante, para los preferidos usos citados luego, el catalizador activo debe contener predominantemente níquel metálico y la reducción del óxido de níquel a níquel puede obtenerse por calentamiento a 150-600 grados centígrados en una corriente de hidrógeno o hidrógeno conteniendo gas.

20 De preferencia, cuando el catalizador activo es requerido para contener níquel metálico, el compuesto de níquel usado es formiato de níquel. Este puede ser adicionado mezclando en seco formiato de níquel con la sepiolita o disolviendo formiato de níquel en amoníaco e impregnando la sepiolita con la solución. La ventaja de usar formiato de níquel es que se reduce directamente a níquel en una atmósfera no oxidante, por ejemplo en una corriente de gas inerte a una temperatura de sobre 150 grados centígrados. El límite superior es normalmente 300 grados centígrados pero en el ca-

294689

11 D



- 5 -

so de ciertos catalizadores puede ser necesario emplear temperaturas elevadas hasta 600 grados centígrados.

El catalizador que es normalmente empleado en una capa fija, puede ser en forma de gránulos y pelotillas, entre
5 otras. La formación de las partículas puede efectuarse en cualquier punto de la preparación, pero de preferencia, si es posible, antes de la adición del metal alcalino o metal alcalinotérreo y el níquel.

El catalizador anteriormente descrito puede ser empleado en un procedimiento para la hidrogenación de compuestos
10 orgánicos que comprende la puesta en contacto de los componentes, junto con hidrógeno, con un catalizador que comprende níquel, presente predominantemente como níquel metálico, a lo menos 0,1 por cien en peso de un adicionado metal alcalino o metal alcalinotérreo, y una base que consiste esencialmente de sepiolita bajo condiciones de temperatura y presión que favorezca la hidrogenación.
15

El perfeccionamiento de la invención es conveniente para emplearse en el tratamiento de compuestos orgánicos conteniendo uniones de carbono por carbono doble en la molécula para la saturación de estas uniones. El perfeccionamiento puede también emplearse para el tratamiento de compuestos orgánicos conteniendo uniones de carbono por carbono triple en la molécula para la conversión de estas uniones en uniones de
20 carbono por carbono doble o para la saturación de las uniones. También el perfeccionamiento puede ser empleado para la conversión de compuestos aromáticos en compuestos nafténicos. Las provisiones preferidas son los hidrocarburos, o fracciones del petróleo, o materiales consistiendo mayormente de hidro-
25

294689 11 01



- 6 -

carburos producidos del petróleo por un procedimiento o tratamiento.

5 El perfeccionamiento es de particular valor para la conversión de compuestos di-olefínicos en compuestos mono-olefínicos con solamente poca conversión de estos u otros compuestos mono-olefínicos a compuestos saturados.

10 El catalizador es particularmente conveniente para la parcial hidrogenación de gasolinas obtenidas por el cracking térmico de hidrocarburos del petróleo, por ejemplo naftas, a temperaturas sobre 460 grados centígrados. El límite superior de temperatura es generalmente 760 grados centígrados pero puede ser tan elevado como 900 grados centígrados. Cuando el cracking es efectuado para obtener olefinas el proceso es operado a temperaturas sobre 593 a 900 grados centígrados. Tales procesos a tan elevada temperatura se efectúan generalmente en forma de vapor, en cuyo caso son convencionalmente denominados cracking de vapor. El calentamiento en tales procesos puede ser directo o logrado a través del empleo de un sólido inerte calentado, tal como arena. En el último caso el cracking es frecuentemente denominado cracking de arena. Los principales productos son generalmente hidrocarburos gaseosos insaturados pero alguna gasolina también se produce, los cuales están altamente insaturados y tienden a formar goma, posiblemente debido a la presencia de estireno, ciclopentadieno y otros dienos conjugados. La gasolina generalmente también contiene de 0.005 a 0.04 por cien de azufre, pero por causa de la elevada temperatura del cracking, sustancialmente todo este azufre está contenido en el círculo de los tiofenos.

15

20

25



Las condiciones del proceso de hidrogenación, incluyendo la hidrogenación parcial de gasolinas de cracker térmico a elevada temperatura pueden ser escogidas de las siguientes clasificaciones:

- | | | |
|----|---------------------------------|---|
| 5 | Temperatura | 0 a 200 grados centígrados preferiblemente 80 a 180 grados centígrados. |
| | Presión | 0 a 70 kilogramos por centímetros cuadrados preferiblemente 14 a 35 kilogramos por centímetros cuadrados. |
| 10 | Intervalo de velocidad | 0.5 a 10 LHSV preferiblemente 1 a 5 LHSV |
| | Proporción de Hidrógeno tratado | 50 a 2000 pies cúbicos/barrel preferiblemente 100 a 1000 pies cúbicos/Barrel |

El hidrógeno empleado no se necesita necesariamente que sea puro pudiéndose emplear mezclas del mismo con constituyentes inertes, preferiblemente mezclas con una mayor cantidad de hidrógeno.

Por ejemplo, el exceso de gas de un reformador puede ser empleado y éste normalmente contiene de 50-80 mol por cien de hidrógeno y de 50 - 20 mol por cien de hidrocarburos parafínicos C_1-C_4 . Otros gases convenientes pueden ser el vapor del gas de cola de cracking o gas de cola de cracking catalítico.

El consumo de hidrógeno debe depender de la particular provisión empleada y la extensión del hidrógeno requerido. Con las escogidas provisiones de gasolinas de cracker térmico a elevada temperatura la parcial hidrogenación puede tener uno o dos objetivos. Si el producto hidrogenado es desposado como una mezcla de gasolina con componentes para usar en motores de combustión interna la hidrogenación debe

294689



ser limitada a obtener la requerida mejora en la tendencia de la gasolina a formar goma. En estas circunstancias el consumo de hidrógeno es generalmente a lo menos 60 pies cúbicos/barrel y más particularmente a lo menos 120 pies cúbicos/barrel, y puede ser más que 150 pies cúbicos/barrel. El límite superior de hidrógeno consumido será determinado por la indeseable reducción del número octano de la gasolina per hidrogenación de mono-olefinas y/e aromáticos. En la práctica un consumo de hidrógeno de menos que 250 pies cúbicos/barrel debe ser aceptable. Preferiblemente el investigado número octano de la gasolina del producto no es más que un número octano inferior al investigado número octano de la semejante provisión emplomada. Los números octano de la investigación emplomada son elegidos como unas bases de comparación puesto que mientras pueda haber alguna ligera gota de números octano investigado entre alimento y producto éste es compensado con un incrementado plomo réplica en el producto.

Las características de una gasolina comercial aceptable, son determinadas a lo largo de la marcha por su proceder en uso. No obstante ciertas pruebas pueden hacerse para dar una indicación del proceder de una gasolina en un motor o durante el almacenaje y estas comprenden:

Método ASTM - D873-57T titulado: Estabilidad de oxidación de fuels de aviación, también denominado como: Prueba de Goma acelerada. Método ASTM-D525-55 titulado: Estabilidad de oxidación de gasolinas, y la prueba Lawson que se describe en el Petroleum Engineer volumen 27 páginas C19-C30 del mes de Noviembre de 1955.



Como una guía cuando se usan estas pruebas, el producto debe, preferiblemente, tener una goma acelerada tipo no mayor que 5 miligramos por 100 mililitros, un período de inducción no menor que 240 minutos y preferiblemente no menor que 360 minutos, y una clasificación Lausen de no más que 100 miligramos por 3.25 US galones.

Si el objetivo es extraer aromáticos de la gasolina entonces la parcial hidrogenación debe ir dirigida a la reducción del índice dieno a un bajo nivel, por ejemplo menor que 0.1. Esto normalmente requiere un elevado consumo de hidrógeno de a lo menos 200 pies cúbicos por barril y puede incluso elevarse a 400 pies cúbicos por barril. La gasolina hidrogenada de bajo índice dieno puede entonces ser aún hidrogenada para producir una sustancialmente gasolina saturada con un reducido riesgo de formación de depósitos polímeros o carbónicos, empleando preferiblemente, un catalizador menos selectivo y regenerable tal como óxidos de cobalto y molibdeno en alúmina. La gasolina saturada está entonces en forma conveniente para un tratamiento disolvente para la extracción de los aromáticos.

El consumo de hidrógeno para cualquier provisión dada y proceso puede ser determinado por ensayo. La medición del consumo de hidrógeno puede hacerse rápidamente por medidor y, si es necesario, continuamente analogando el gas que entra y sale de la instalación. Como es conocido, el consumo de hidrógeno puede ser incrementado, o manteniendo la desactivación en la superficie del catalizador, para aumentar la presión parcial de hidrógeno, incrementando la proporción hidrógeno/provisión, disminuyendo la pro-

294689



porción de flujo de provisión, o incrementando la temperatura. Este último mencionado método es generalmente el más conveniente en la práctica.

5 En el proceso de parcial hidrogenación ha sido previamente establecido que aún cuando el níquel es predominantemente níquel metálico, la selectividad es conferida, por un limitado flus de reunión de azufre. Con las escogidas gasolinas de cracker térmico a elevada temperatura, la presencia de azufre tiofénico en la provisión confiere la requerida selectividad. No obstante, si una provisión de azu-
10 fre libre es empleada o si un catalizador selectivo es requerido desde el principio, el catalizador puede ser pretratado de forma ya conocida.

15 El perfeccionamiento que constituye la presente invención es esclarecido por el ejemplo siguiente.

E J E M P L O

(A) Tratamiento de la sepiolita

20 Una sepiolita de malla $\frac{1}{4}$ - 8 obtenible comercialmente fué calcinada a 550 grados centígrados durante 2 horas y después enfriada, fué luego tratada con una solución acuosa de 0.3N de bicarbonato sódico durante 72 horas. Después de este periodo los gránulos fueron lavados con agua y secados a 110 grados centígrados y finalmente calcinados a 550 gra-
25 dos centígrados durante 2 horas. La cantidad de sodio adicionado de esta forma fué 0.5 por cien en peso de la sepiolita.

(B) Actividad de la sepiolita

Las sepiolitas nuevas y tratadas al sodio fueron pro-



5 badas para actividad catalítica. La prueba empleada fué la activación de la isomerización olefina usando 4-metilpenteno-1 como provisión. Puesto que las preferidas provisiones para usar en procedimiento del perfeccionamiento de la presente invención contienen apreciables cantidades de monocolefinas que no son normalmente requeridas para ser convertidas estas pruebas den una medida de la actividad de la sepiolita para promover reacciones parciales.

10 Las pruebas fueron efectuadas en dos diferentes series de condiciones.

Los resultados que se dan en la tabla 1 que sigue muestran que la sepiolita tratada es mucho menos activa que la sepiolita nueva.

T A B L A 1

Condiciones de operación					
Temperatura	grados centigrados	400		190	
Velocidad de líquido por hora	volumen/volumen/hora	1.0		2.0	
Catalizador		Sepio-lita nueva	:NaHCO ₃ : :Sepio-lita :tratada	Sepio-lita nueva	:NaHCO ₃ : :Sepio-lita :trata
Composición del producto					
Alimento inalterado tanto por cien en peso					
Ois & trans 4-metilpenteno-2		6	88	60	100
2-Metilpenteno-1	" "	20	6	31	0
2-Metilpenteno-2	" "	16	2	3	0
Ois & trans 3-Metilpenteno-2	" "	34	4	6	0
2:3-dimetilbuteno-2	" "	22	0	0	0
Hidrocarburos Lower	" "	2	0	0	0
		0	0	0	0

294689



- 12 -

(C) Preparación de catalizadores de níquel

La sepiolita tratada por sodio fué impregnada con una solución amoniacaal de formiato de níquel durante un periodo de 2 horas. El catalizador fué secado a 110 grados centígrados durante cerca 12 horas, y activado calentándolo en hidrógeno a 250 grados centígrados durante 4 horas.

Un catalizador de níquel en una base de sepiolita nueva fué preparado por el mismo procedimiento.

El contenido de níquel de cada catalizador era de 10 por cien en peso.

(D) Actividad de hidrogenación de catalizadores de níquel.

El níquel en la sepiolita nueva y el níquel en el catalizador tratado con sodio fué examinado para actividad de hidrogenación por hidrotretamiento con vapor de gasolina de cracker en crudo bajo las siguientes condiciones:

Temperatura	100 grados centígrados
Presión	14 Kilogramos por centímetro cuadrado
Velocidad de líquido	2.0 volumen por volumen por hora.
Gas pasado	Hidrógeno
Proporción de flujo del gas	750 pies cúbicos/barrel

Los resultados dados en la tabla 2 que sigue muestran que la base de sepiolita tratada con sodio no dió efecto significativo de actividad de hidrogenación del catalizador como según el cálculo por el consumo de hidrógeno.



T A B L A 2

294689

Catalizador	10 por cien en peso de níquel en se- piolita nueva	10 por cien en peso de Níquel en NaHCO ₃ sepio- lita ³ tratada
Tiempo de prueba HOS	8-14	8-14
Actividad de hidrogenación: Pies cúbicos/barrel	328	317

5 La combinación de las pruebas (B) y (D) indicadas con el catalizador tratado con sodio tienen una actividad inferior para reacciones parciales pero una actividad de hidrogenación similar.

N O T A

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

15 1.- Un perfeccionamiento en los catalizadores que comprenden níquel usados para la hidrogenación de compuestos orgánicos, caracterizado por el hecho de que se prepara un catalizador conveniente para la hidrogenación de compuestos orgánicos que comprende níquel o un compuesto de níquel, una base que consiste esencialmente de sepiolita y a lo menos 0.1 por cien en peso de la sepiolita de un metal alcalino o metal alcalinotérreo adicionado

20 2.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de metal alcalino o metal alcalinotérreo adicionado es de 0.1 a 5 por cien en peso.

3.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho de que la cantidad de níquel es de 1 a 50 por cien en peso del catalizador total.

294689



- 14 -

4.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en 3, caracterizado por el hecho de que la cantidad de níquel es de 5 a 25 por cien en peso.

5.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el metal alcalino o metal alcalinotérreo es adicionado antes que el níquel.

6.- Un procedimiento tal como el especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el metal alcalino o metal alcalinotérreo es adicionado como un compuesto que puede disociarse por calentamiento sin desperdiciar otros elementos de la sepiolita.

7.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho de que el metal alcalino o metal alcalinotérreo compuesto es adicionado como un hidróxido carbonato, bicarbonato o sal de un ácido orgánico.

8.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se emplea para la hidrogenación de compuestos orgánicos por contacto del compuesto junto con hidrógeno con el catalizador.

9.- Un perfeccionamiento tal como el especificado 8, caracterizado por el hecho de que los compuestos orgánicos son hidrocarburos insaturados derivados del petróleo.

10.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en 8 o 9, caracterizado por el hecho de que la provisión es una gasolina obtenida de hidrocarburos de cracking del petróleo a una temperatura de cerca 593 a 900 grados centígrados.

11.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en



10, caracterizado por el hecho de que la provisión es un vapor de gasolina de cracker.

5 12.- Un perfeccionamiento tal como el especificado de 8 a 11, caracterizado por el hecho de que la temperatura de hidrogenación es de 0 a 200 grados centígrados, preferiblemente de 80 a 180 grados centígrados.

10 13.- Un perfeccionamiento tal como el especificado de 8, a 12, caracterizado por el hecho de que la presión de hidrogenación es de 0 a 70 kilogramos por centímetro cuadrado, el tiempo de velocidad 0.5 a 10 volumen por volumen por hora, y la proporción de hidrógeno 50 a 2000 pies cúbicos por barril.

15 14.- Un perfeccionamiento tal como el especificado en 13, caracterizado por el hecho de que la presión de hidrogenación es de 14 a 35 kilogramos por centímetro cuadrado, el tiempo de velocidad de 1 a 5 volumen por volumen por hora y la proporción de hidrógeno de 100 a 1000 pies cúbicos por barril.

15.- "Un perfeccionamiento en los catalizadores que comprenden níquel usados para la hidrogenación de compuestos orgánicos".

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

Barcelona, 11 de Diciembre de 1963.

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

donet del rio