

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

NUMERO	475513
FECHA DE PRESENTACION	28-NOVIEMBRE-1978

20 FEB. 1979

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 77/36.221	32 FECHA 29-11-1977	33 PAIS FRANCIA
-------------------------------------------	------------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
" PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION SELECTIVA DE UNA GASOLINA "

71 SOLICITANTE (ES) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 4, Avenue de Bois-Préau - 92502 RUEIL-MALMAISON - Francia
72 INVENTOR (ES) Jean Cosyns y Michel Derrien, ambos de nacionalidad francesa.
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.-

1 La presente invención se refiere a un procedimiento
de hidrogenación selectiva de una gasolina que contiene a
la vez compuestos generadores de gomas y compuestos inde-
seables de azufre, en particular mercaptanos y/o sulfuro
5 de hidrógeno.

Se sabe que los procedimientos de pirólisis o de
craqueo y en particular el craqueo por vapor de agua de
cargas de hidrocarburos tales como las gasolinas o las
naftas, se producen en la producción simultánea de olefi-
10 nas, en particular el etileno, y de gasolinas. Se sabe
también que estas gasolinas son inestables como consecuen-
cia de la presencia de compuestos generadores de gomas y
que se pueden estabilizar mediante hidrogenación en presen-
cia de un catalizador, por ejemplo el níquel metálico o el
15 paladio metálico, o también el molibdato de cobalto sulfu-
rado.

Habida cuenta del coste elevado del petróleo bruto
y de las fragmentaciones procedentes de la destilación di-
recta, los explotadores de unidades de pirólisis, en par-
20 ticular de craqueo por vapor de agua, se han visto obliga-
dos a utilizar cargas cada vez más pesadas, tales como los
gas-oils, en lugar de las naftas o gasolinas utilizadas
casi exclusivamente hasta ahora. Esto trae consigo un aumen-
to del contenido de compuestos sulfurados en las gasolinas
25 obtenidas, y principalmente del contenido en mercaptanos,
siendo estos últimos unos venenos muy potentes de los cata-
lizadores de hidrogenación, en particular de los cataliza-
dores metálicos. Además, el aumento de la severidad del
craqueo por vapor necesario para aumentar la producción de
30 etileno, ha traído consigo la producción más importante

1 de compuestos generadores de gomas tales como las diolefi-
nas y los compuestos estirénicos e indénicos. Estas dos ca-
racterísticas hacen de estas gasolinas difíciles de hidrge-
5 nizar. Hay que notar por otro lado que, para una utiliza-
ción ulterior como carburante para motores, la gasolina
debe estar desprovista, al menos en la mayor parte, de los
mercaptanos que contiene, con el fin de dar un resultado
negativo en el ensayo con plombita (Doctor Test).

10 Resulta pues primordial que la hidrogenación de
los compuestos generadores de gomas vaya acompañada de un
tratamiento de suavizado de la gasolina. Los procedimien-
tos utilizados actualmente operan generalmente con catali-
zadores a base de Pd o Ni metálicos depositados sobre un
soporte. En algunos casos, se utilizan igualmente cataliza-
15 dores del tipo Co - Mo, Ni - Mo o Ni - W depositados sobre
un soporte y que operan en estado sulfurado. Estos últimos
catalizadores tienen generalmente una actividad demasiado
pequeña para tratar gasolinas de pirólisis muy ricas en
compuestos diolefínicos, estirénicos e indénicos. El níquel
20 presenta igualmente una actividad a menudo demasiado peque-
ña en el caso de gasolinas a la vez ricas en compuestos ge-
neradores de gomas y ricas en mercaptanos. Por último el
paladio presenta una buena actividad hidrogenante pero
tiene también el grave inconveniente de que no suaviza
25 estas gasolinas, es decir que no se reduce lo suficiente-
mente el contenido de mercaptanos durante la hidrogenación
y que incluso a veces se aumenta lo cual hace de la gasoli-
na producida inadecuada para la utilización como carburante
para automóvil.

30 Un problema parecido es el de las gasolinas de pi-

1 rólisis o craqueo, por ejemplo craqueo por vapor, que, ade-
más de los compuestos generadores, de gomas e independien-
tamente de la presencia o de la ausencia de mercaptanos,
5 contiene sulfuro de hidrógeno disuelto, por ejemplo 2 partes
por millón en peso o más, por ejemplo 5 ppm o más, no obs-
tante de los fraccionamientos habituales a los que se some-
ten. Ahí también los catalizadores actuales no son satis-
factorios: con el paladio, la cantidad total de azufre no
se reduce sensiblemente y, además, el contenido en mercap-
10 tanos se encuentra lo más corriente aumentado; con el ni-
quel, se observa una desactivación progresiva del cataliza-
dor con respecto a la hidrogenación de los compuestos gene-
radores de gomas.

15 El procedimiento de esta invención permite remediar
todos estos inconvenientes. Consiste en la hidrogenación
de la gasolina, por medio de hidrógeno gaseoso, sobre dos
lechos de catalizadores distintos. La gasolina y el hidró-
geno pasan primeramente por un catalizador que comprende
20 paladio metálico sobre soporte y luego sobre un catalizador
que comprende níquel metálico sobre soporte, en las condi-
ciones operatorias convencionales de la hidrogenación se-
lectiva de gasolinas, es decir en condiciones que aseguran
una eliminación al menos parcial de los mercaptanos y/o
25 de sulfuro de hidrógeno y una hidrogenación al menos par-
cial de los compuestos generadores de gomas (que se tradu-
ce por una reducción del índice de anhídrido maleico o MAV)
sin hidrogenación excesiva de las monoolefinas (baja del
índice de bromo inferior al 35%, preferentemente inferior
al 20% del valor inicial).

30 Estas condiciones convencionales son bien conocidas.

00411070-5

1

Estas condiciones convencionales incluyen principalmente las condiciones siguientes, dadas a título de ejemplo no limitativo:

5

- temperatura: 30 - 250°C, preferentemente 50-200°C
- presión total: 10 - 100 barías, preferentemente 20 - 50 barías;

10

- velocidad espacial o relación de volumen de carga líquida (gasolina) respecto al volumen de catalizador por hora (VVH) 0,5-10, preferentemente 2-5;
- relación molar hidrógeno/carga (gasolina); 0,1 a 2, preferentemente 0,5 a 1,5.

15

Se opera preferentemente con lechos fijos de catalizadores que pueden disponerse uno detrás del otro o uno encima del otro, en el mismo reactor o en dos o varios reactores distintos.

20

Por la utilización de paladio o níquel metálico, se entiende que al principio se utiliza paladio o níquel en estado sensiblemente reducido, con la exclusión de los mismos metales completamente en estado de óxidos o de sulfuros. Durante la operación, el estado exacto del catalizador se conoce mal; puede producirse particularmente una sulfuración limitada o una pequeña adsorción de azufre. Numerosos estudios han sido consagrados a estos fenómenos y sería inútil reflejarlos aquí.

25

Los soportes de catalizador preferidos son los soportes llamados neutros es decir los que solo presentan una acidez pequeña o nula, pudiendo la mencionada acidez medirse, por ejemplo, por la prueba de absorción de amoniaco. (Journal of Catalysis, 2, 211-222, 1963).

30

La acidez de los soportes utilizados en las distin-

1 tas etapas del procedimiento puede medirse por el calor de
adsorción del amoniaco sobre el soporte a una presión igual
a 10^{-4} mm Hg. El calor de adsorción ΔH se representa por:

5
$$\Delta H = \frac{\text{Calor liberado (expresado en calorías por g de soporte)}}{\text{cantidad de amoniaco adsorbida (expresada en milimo-
moles de } NH_3 \text{ por g de soporte).}$$

Estas dos mediciones se realizan por microgravime-
tria y por un análisis térmico diferencial, a la tempera-
tura a la cual se utilizará el catalizador.

10 Un soporte puede considerarse como sensiblemente
neutro cuando el ΔH es inferior a 0,04, y ligeramente ácido
cuando el ΔH se encuentra comprendido entre 0,04 y 0,1.

15 La elección del soporte no es una característica
esencial de la invención. Unos soportes adecuados pueden
ser los óxidos refractarios u otros compuestos refractarios
de los metales de los grupos II, III y IV de la classifica-
ción periódica, por ejemplo de los silicatos o de los óxi-
dos de estos metales, prefiriéndose la alúmina, en parti-
cular una alúmina de superficie específica entre 30 y 150
 m^2/g , preferentemente entre 50 y 100 m^2/g .

20 Los métodos de preparación de los catalizadores
son bastante conocidos por los especialistas. Por ello no
se ha hecho aquí referencia más amplia.

25 El primer lecho catalítico representa ventajosamente
del 10 al 80% en peso de la cantidad total de cataliza-
dor y preferentemente del 15 al 40% de esta cantidad. El
segundo lecho catalítico (o conjunto de lechos subsiguien-
tes) representa la cantidad complementaria.

30 El primer catalizador contiene ventajosamente del
0,05 al 5% en peso de Pd y preferentemente del 0,1 al 0,5%.

El segundo catalizador puede contener del 2 al 50%
en peso de níquel y preferentemente del 5 al 20 %.

7-7-70

1
5
10
15
20
25
30

Las gasolinas de pirólisis o fracciones de hidrocarburos, a las cuales se aplica más particularmente la invención, presentan un índice de anhídrido maleico (MAV) superior a 10 (mg/g) y lo más corriente superior a 20, y un contenido en mercaptanos (calculado en azufre) corrientemente de por lo menos 10 (por ejemplo 20 a 250) partes por millón en peso (dan un resultado positivo con el ensayo de plombita: Doctor Test) y/o un contenido en H₂S disuelto (calculado en azufre) de por lo menos 2, preferentemente de al menos 5 partes por millón en peso. Tales gasolinas pueden comprender más de 200 y a menudo más de 500 ppm de azufre total.

Las mismas se destilan por ejemplo, a razón de por lo menos un 80% entre 40 y 220°C. Sin embargo, es evidente que cargas más ligeras o más pesadas pueden ser beneficiosas para el procedimiento de la invención.

Unas gasolinas particularmente deseadas, que constituyen un ejemplo de productos que pueden obtenerse de acuerdo con la invención, presentan un índice de anhídrido maleico inferior a 5, un contenido en mercaptanos inferior a 10 partes por millón en peso y dan un resultado negativo en el ensayo con plombita (Doctor Test).

Ejemplo 1 (comparación)

La carga que se trata proviene de un craqueo por vapor de gas-oil y tiene las características siguientes:

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Resultados</u>
Masa volúmica a 15°C	NF T 60-101	0,859
Destilación ASTM °C	NF M 07-002	
Punto inicial		55
50%		111
Punto final		180

	<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Resultados</u>
1	Azufre total (ppm en peso)	NF M 07-014	1500
	Azufre H ₂ S (ppm en peso)		< 2
	Azufre mercaptano (ppm en peso)	NF M 07-031	70
5	Corrosión hoja de cobre	NF M 07-015	1b
	Ensayo con plombita (Doctor Test)	NF M 07-005	Positivo
	Índice de bromo (g Br/100 g)	NF M 07-017	52
	Índice de anhídrido maleico		
	(MAV) mg anhídrido maleico/g	UOP 326-58	97
10	Periodo de inducción (mn) con 20 ppm en peso de anti-oxidante (N,N'-di-sec.butil-parafenileno diamina)	NF M 07-012	20
	Índice de octano "Recherche" (0,05% en peso de plomo tetraetilo)	NF M 07-026	98
15	Se hace pasar esta gasolina, mezclada con hidrógeno, por un reactor llenado exclusivamente por un catalizador constituido por 0,3% en peso de paladio depositado de forma convencional a partir de nitrato de paladio sobre un soporte de alúmina de 70 m ² /g de superficie específica. La		
20	acidez de la alúmina, en el ensayo anterior de adsorción de amoníaco es de ΔH=0,03. Antes de su empleo, el catalizador se calcina a 450°C durante 2 horas luego se reduce mediante hidrógeno a 100°C durante 2 horas.		
	Las condiciones operatorias son las siguientes:		
25	- Velocidad espacial vol/vol/h	:	2
	- temperatura media °C	:	130
	- Presión total (barias)	:	40
	- H ₂ /carga (moles):		0,5
30	El producto obtenido después de 100 horas de funcionamiento tiene las características principales siguientes:		

1

tes:

Indice de Bromo g/100 g : 40

MAV mg/g : 2

5

Periodo de inducción (mn)
con 20 ppm de antioxidante : 540

Azufre mercaptano (ppm en peso) : 100

Azufre total (ppm en peso) : 1500

Corrosión hoja de cobre lb

Ensayo con plombita positivo

10

Indice de octano "Recherche" 98

Se observa que este catalizador permite hidrogenar casi completamente los compuestos generadores de gomas (MAV = 2) pero que por el contrario, no reduce en modo alguno el contenido en mercaptanos (por el contrario se observa un aumento de este contenido); la gasolina obtenida no puede por consiguiente utilizarse como carburante de automóvil.

15

El ensayo se continuó durante 1000 horas y se obtuvieron las mismas características del producto hidrogenado en la precisión de los análisis más o menos.

20

Ejemplo 2 (comparación)

Se hidrogena la misma gasolina que la del ejemplo 1 en un reactor lleno exclusivamente de un catalizador constituido por un 10% en peso de níquel depositado de forma convencional a partir de nitrato de níquel, sobre un soporte idéntico al del ejemplo 1 y a continuación se calcina durante 2 h a 500°C y luego se reduce mediante hidrógeno a 400°C durante 15 horas.

25

Las condiciones operatorias utilizadas son las mismas que las del ejemplo 1.

30

1 El producto obtenido después de 100 horas de funcionamiento tiene las características principales siguientes:

Indice de bromo g/100 g	:	43
MAV mg/g	:	10
Periodo de inducción (mn) con 20 ppm en peso de antioxidante	:	480
Azufre mercaptano (ppm en peso)	:	6
Azufre total (ppm en peso)	:	1500
Corrosión hoja de cobre	:	la
Ensayo con plombita	:	negativo
Indice de octano "Recherche"	:	98

5 Se observa que la hidrogenación de los productos generadores de gomas es claramente menos importante que en el ejemplo 1; es de hecho insuficiente ya que generalmente la MAV, solicitada por los usuarios de este tipo de procedimiento debe ser inferior a 5.

15

Por el contrario se observa que el producto se suaviza con relación a la carga y responde bien a la norma requerida para los carburantes.

20

El ensayo se continua durante 1000 horas; la MAV del producto hidrogenado después de este tiempo es de 15. Se observa pues aquí una cierta desactivación del catalizador.

Ejemplo 3 (según la invención)

25

Se trata la misma gasolina que la del ejemplo 1 en presencia de hidrógeno en un reactor que contiene dos lechos catalíticos. El primero que representa 1/3 del volumen total, está constituido por el catalizador de paladio reducido del ejemplo 1, y el segundo que representa 2/3 del volumen total, está constituido por el catalizador de níquel redu-

30

1 cido del ejemplo 2.

Las condiciones operatorias son las mismas que en las de los ejemplos 1 y 2.

Los resultados se dan en la tabla I.

5 Ejemplo 4 (comparación)

Se repite el ejemplo 3 disponiendo, en el reactor, primeramente el catalizador al níquel ($1/3$ de volúmen total) después el catalizador al paladio ($2/3$ del volúmen total), los catalizadores y condiciones operatorias siguen siendo las mismas. Los resultados figuran en la tabla I.

10 Ejemplo 5 (según la invención)

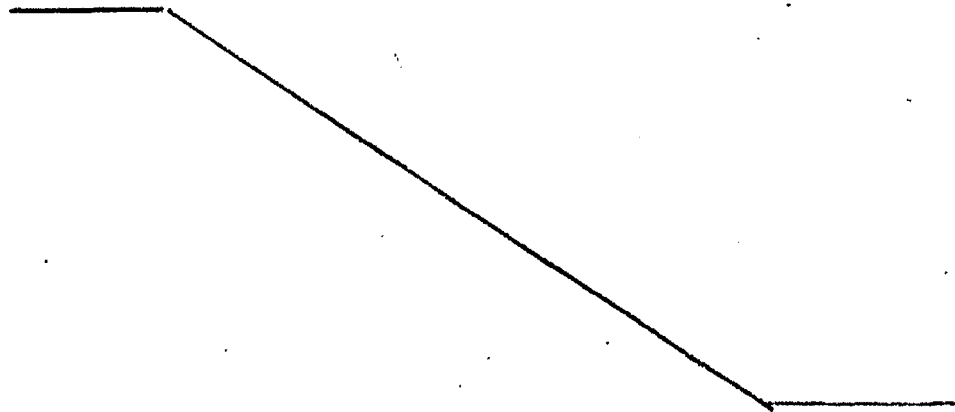
Se repite el ejemplo 3 modificando las proporciones respectivas de los catalizadores: 15% en volúmen del catalizador de paladio seguido de un 85% en volúmen de catalizador de níquel. Las demás condiciones siguen siendo las mismas. Los resultados figuran en la tabla I.

15 Ejemplo 6 (según la invención)

Se repite el ejemplo 3 modificando las proporciones respectivas de los catalizadores: 50% en volúmen de catalizador de paladio seguido de un 50% en volúmen de catalizador de níquel, siendo las demás condiciones las mismas. Los resultados figuran en la tabla I.

25

30



T A B L A - I

Resultados obtenidos después de 100 horas de funcionamiento

Ejemplos	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Indice de bromo g/100 g	42	41	45	41
5 MAV mg/g	3,5	2,5	4,8	2,7
Periodo de inducción (mn) con 20 ppm en peso de an- tioxidante	500	540	480	530
Azufre mercaptano (ppm en peso) 7		20	4	9
Azufre total (ppm en peso)	1490	1500	1490	1500
10 Corrosión hoja de cobre	la	la	la	la
Ensayo con plombita	negativo	positivo	negat.	negat.
Indice de octano "Recherche"	98	98	98	98

Se observa que solo los productos de los ejemplos 3, 5 y 6 satisfacen a la vez a las exigencias de MAV de azufre mercaptano y del ensayo con plombita.

El ensayo del ejemplo 3 se continuó. Después de 1000 horas, el producto satisfacía siempre a las exigencias: MAV = 4,5 y el ensayo con plombita negativo, azufre mercaptano = 8 ppm en peso.

Ejemplos 7 a 10

Estos ejemplos se refiere al caso de una gasolina relativamente pobre en mercaptanos pero que contienen sulfuro de hidrógeno disuelto. Esta gasolina proviene del craqueo de la nafta con vapor de agua.

Composición de la carga:

Masa volúmica a 15°C	:	0,830
Destilación ASTM (°C)	:	55-199
Azufre total ppm en peso	:	310
Azufre mercaptano ppm en peso	:	8
Azufre H ₂ S disuelto ppm en peso	:	10
MAV mg/g	:	43

1 Índice de bromo g/100 g : 38
 Ensayo con plombita : positivo.

Las condiciones operatorias siguientes son:

5 T = 100°C; presión total = 30 barías; velocidad espacial: 2 vol./vol./h.; relación molar H₂/gasolina: 0,5.

Los catalizadores son los siguientes:

Ejemplo

7 (comparativo) : catalizador del ejem. 1
 8 " " " " 2

10 9 (según la invención) : 25% en volumen de catalizador al paladio del ejemplo 1, seguido del 75% en volumen de catalizador al níquel del ejemplo 2.

15 10 (comparativo) : 75% en volumen de catalizador al níquel del ejemplo 2, seguido del 25% de catalizador al paladio del ejemplo 1. Los ensayos son los mismos que anteriormente. Los resultados se dan en la tabla II.

T A B L A II

Ejemplo	<u>Después de 50 horas</u>			<u>Después de 1000 horas</u>		
	DT	R-SH	MAV	DT	R-SH	MAV
7	+	18	1,5	+	18	2,5
8	-	≤5	5	-	≤5	15
9	-	≤5	3,5	-	≤5	4,5
25 10	-	≤5	3,5	-	≤5	12

DT = ensayo con plombita (resultado: + o -)

R-SH : contenido en azufre mercaptano (ppm en peso)

MAV (mg/g)

30 Solos los catalizadores de los ejemplos 8 a 10 proporcionan resultados aceptables después de 50 horas de

1 operación, pero se observa seguidamente una fuerte desactivación de los catalizadores de los ejemplos 8 y 10. Solo el catalizador del ejemplo 9 es estable a la vez con respecto a la suavización e hidrogenación.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Procedimiento de hidrogenación selectiva de una gasolina que contiene a la vez (a) monoolefinas, (b) compuestos generadores de gomas y (c) por lo menos 10 partes por millón de mercaptanos y/o que proporcionan un resultado positivo en el ensayo con plombita, en el cual se hace pasar dicha gasolina, mezclada con hidrógeno, en contacto con un catalizador de hidrogenación metálica, caracterizado porque dicho paso se realiza a una temperatura de 30 a 15 250°C primeramente sobre un catalizador que comprende paladio metálico sobre soporte y seguidamente sobre un catalizador que comprende níquel metálico sobre soporte, con el fin de eliminar los compuestos generadores de gomas y eliminar los mercaptanos o hacer el ensayo con plombita negativo sin hidrogenación excesiva de las monoolefinas.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 50 a 200°C.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la gasolina a tratar presenta un índice de anhídrido maleico superior a 10 mg/g y un contenido en mercaptanos, calculado en azufre, de por lo menos 10 partes por millón en peso, que se traduce por un resultado positivo en el ensayo normalizado con plombita.

30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones

1 1 y 2, caracterizado porque la gasolina a tratar presenta un índice de anhídrido maleico superior a 10 mg/g y un contenido en sulfuro de hidrógeno disuelto, calculado en azufre de por lo menos 2 partes por millón en peso.

5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual los catalizadores están dispuestos en lecho fijo.

10 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el soporte de los catalizadores es una alúmina que presenta una superficie específica de 30 a 150 m²/g y una acidez medida por el ΔH en el ensayo de absorción de amoníaco inferior a 0,4.

15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el catalizador de paladio y el catalizador de níquel representan respectivamente del 10 al 80% y del 90 al 20% del volumen total de catalizador.

20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el catalizador de paladio y el catalizador de níquel representan respectivamente del 15 al 40% y del 85 al 60% del volumen total de catalizador.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el primer catalizador incluye del 0,05 - 5% en peso de paladio y el segundo catalizador del 2-50% en peso de níquel.

25 10. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, en el cual las condiciones operatorias se seleccionan con el fin de obtener una gasolina con índice de anhídrido maleico inferior a 5 mg/g y un contenido en mercaptanos, calculado en azufre, inferior a 10 partes por millón en peso, dando esta gasolina un resultado negativo en el ensa-

30

1

yo normalizado con plombita.

5

11.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION SELECTIVA DE UNA GASOLINA ".

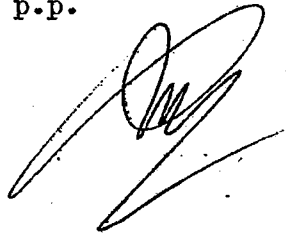
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 28 de Noviembre de 1978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30