

AÑO 1958

Expediente núm.

246020



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en 30 Wagonquin Road, Des
Plaines, Illinois, E.U.A.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA REFORMAR FRACCIONES DE HIDROCARBUROS

Nº 11842

Agente Sr. ELZABURO

20 ENE 1959

P.- 17.698

Case 846.-



1959

2 46 020

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA REFORMAR FRACCIONES HIDROCARBONADAS"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la reformación de fracciones hidrocarbonadas que hierven dentro de los límites de la gasolina, y tiende específicamente a un procedimiento en el que las fracciones hidrocarbonadas se reforman en presencia de hidrógeno añadido y un catalizador que comprende un óxido refractario adsorbente y una pequeña cantidad de un metal del grupo del platino y en el que se separa un gas rico en hidrógeno del efluente de la zona de reformación y se vuelve parcialmente como gas reciclado a la zona de reformación.

Las gasolinas naturales y las de obtención directa, así como la gasolina craquinizada térmicamente, fracciones de

5

2 4 6 0 2 0



nafta, y/o mezclas de las mismas, pueden reformarse catalíticamente convirtiéndose en un producto de calidad con elevadas características antidetonantes. Se ha desarrollado un procedimiento de reformación catalítica mejorado que utiliza una composición catalítica que comprende platino y alúmina, particularmente platino, alúmina y halógeno combinado del grupo del cloro y el fluor cuyo procedimiento es especialmente eficiente en la reformación de gasolinas saturadas. Cuando el material original que se ha de tratar contiene un elevado porcentaje de hidrocarburos insaturados, es conveniente someterlo a hidrogenación antes de introducirlo en la zona de reformación.

El catalizador de platino-alúmina-halógeno activa las reacciones convenientes incluyendo, como reacción principal, la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, así como el hidrocracking, la isomerización de parafinas y, en grado algo menor, la deshidroclación de parafinas directamente a aromáticos. Estas reacciones reúnen el efecto de un incremento sustancial en el índice de octano de la gasolina y las fracciones de nafta elaboradas. Seleccionando adecuadamente las condiciones operativas, que dependen en gran parte de las características químicas y físicas del material originalmente cargado, puede emplearse este tipo de catalizador particular durante varios meses sin regeneración, cuando se tratan fracciones de gasolina saturadas o prácticamente saturadas. En cambio, cuando se efectúa la reformación de fracciones hidrocarbonadas que contienen cantidades diversas de hidrocarburos insaturados, así como cantidades sustanciales de azufre y nitrógeno, o compuesto de los mismos, entonces se produce un cierto envenenamiento selectivo del catalizador por el azufre y el nitrógeno, de donde resulta una disminución de su actividad. Los constituyentes insaturados de



246020

la fracción hidrocarbonada, si se someten a reformación en condiciones óptimas, tienden a producir un depósito inconveniente de material carbonoso sobre el catalizador. Los compuestos nitrogenados contenidos en la corriente de carga hidrocarbonada dan amoniaco, suponiéndose que el amoniaco influye desfavorablemente en el catalizador de platino-alúmina-halógeno combinado, por interferencia con el componente halógeno, reduciendo así su actividad de hidrocraquing. Además, puede originarse la desactivación del catalizador por cualquiera de los efectos desfavorables, o por una combinación de los mismos, tal como por sustancias que son peculiares para un catalizador particular, y que dan como resultado, o bien un cambio en el estado físico o químico de los componentes del catalizador, o bien una pérdida de dichos componentes. La desactivación del catalizador puede resultar también como consecuencia de la formación de depósitos de impurezas que generalmente adoptan la forma de sólidos que cubren las superficies catalíticamente activas y las protegen así de los materiales que se quieren tratar.

La depositación de coque y material carbonoso es una causa directa de desactivación catalítica, y se observa generalmente durante la reformación de fracciones hidrocarbonadas en presencia de hidrógeno y de un catalizador que contenga un metal del grupo del platino, incluso cuando tales fracciones están prácticamente exentas de hidrocarburos insaturados y contaminantes formadores de coque.

El coque y el material carbonoso, que se deposita sobre el catalizador durante la reformación de hidrocarburos, se deposita en gran parte durante las fases iniciales de la operación de reformación, mientras el catalizador empleado en la

2 46 020

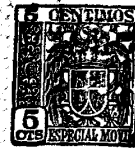


1959

5 misma está en su estado de máxima actividad en lo que se re-
fiere al periodo total de la operación, El grado de depósito
de coque extraordinariamente elevado durante la fase inicial
de la operación, se cree que es debido a la facultad inheren-
te del catalizador fresco, altamente activo, de favorecer de
modo preferente ciertas reacciones que son perjudiciales pa-
ra la actividad catalítica. A medida que se extiende el perio-
do de tiempo durante el cual se emplea el catalizador, esta
preferencia disminuye hasta que llega un momento en que ya no
10 existe efectivamente. Sin embargo, en este momento, el cata-
lizador ha quedado desactivado hasta tal grado que es incapaz
de realizar las funciones a que está destinado, en el grado
necesario y deseado. Una reacción particular que es espe-
cialmente perjudicial para la actividad de las composiciones
15 catalíticas que contienen un metal del grupo del platino, y
que es especialmente favorecida por catalizador de platino
fresco, altamente activo, es la reacción de desmetilación,
que origina una formación excesiva de depósito de coque, y
da lugar a la rápida desactivación del catalizador.

20 El que la reacción de desmetilación y otras reacciones
formadoras de coque, sean favorecidas en mayor parte por nuevo
catalizador, altamente activo, que contiene metal del grupo
del platino, que por el mismo catalizador al cabo de un corto
periodo de uso, se cree que es debido por lo menos en parte,
25 a la presencia de un exceso necesario de actividad catalíti-
ca. Para alcanzar una vida prolongada del catalizador, satis-
factoria, este catalizador, cuando se emplea al principio, tie-
ne que contener una reserva suficiente de componentes catalí-
ticamente activos. Esta reserva proporciona seguridad para
30 el agotamiento, por deterioro normal, de estos compuestos du-

2 46 020



359

5 rante periodos prolongados de tiempo. La presencia del exceso necesario de actividad catalítica induce las reacciones secundarias indeseables y, por tanto, causa una formación excesiva de coque. El método de la presente invención inhibe satisfactoriamente estas reacciones hasta un tiempo en que ya no tienen consecuencias, por no favorecerse de modo preferencial, y no ejercer influencias desfavorables sobre el catalizador.

10 Es un objeto principal de la presente invención suprimir de modo efectivo aquellas reacciones que son especialmente perjudiciales para la actividad catalítica durante las fases iniciales de la operación de reformación, y aumentar así la estabilidad del catalizador y, por consiguiente el periodo de tiempo efectivo durante el cual el catalizador cumple las funciones para que está destinado en un grado aceptable. Otro
15 objeto de la presente invención es suprimir simultáneamente la desactivación catalítica inicial y la desactivación catalítica por los contaminantes originariamente contenidos en una carga de reformación para alcanzar así una duración máxima de la operación de reformación.
20

25 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una fracción hidrocarbonada prácticamente libre de compuestos que contienen azufre, como carga de reformación, durante todo el tiempo que dura la operación, introduciendo el gas de reciclado en la zona de reformación provisto inicialmente con un contenido de sulfuro de hidrógeno máximo de 35 gramos por 100 m³, y disminuyendo el contenido de sulfuro de hidrógeno del gas reciclado durante la operación.

30 En un aspecto preferido de esta invención, el gas de reciclado se provee inicialmente con un contenido de sulfuro de hidrógeno comprendido entre los límites de 18 a 35 gramos

2 46 020



5 por 100 m³, y el contenido de sulfuro de hidrógeno del gas reciclado se rebaja durante la operación a menos de 5 gramos por 100 metros cúbicos. Se ha encontrado que el modo más eficaz de conseguir el objeto principal de la invención consiste en disminuir el contenido de sulfuro de hidrógeno del gas reciclado gradualmente en el curso de los primeros 10 a 14 días de la operación de reformación, a menos de 5 gramos por 100 metros cúbicos y mantener después la concentración de sulfuro de hidrógeno del gas reciclado prácticamente constante en el valor rebajado.

10 Además, los objetos de la presente invención se obtienen en el grado más amplio posible suministrando al tratamiento de reformación una fracción hidrocarbonada de gasolina que está exenta prácticamente por completo de hidrocarburos insaturados, compuestos sulfurados nitrogenados, y contaminantes metálicos que normalmente perjudican la actividad de un catalizador de reformación que contenga platino y efectuando la reformación de esta fracción hidrocarbonada en presencia de una composición catalítica que comprende alúmina, platino y halógeno combinado del grupo del cloro y el fluor, y en presencia del gas reciclado rico en hidrógeno que tiene concentraciones inicial y subsiguiente de sulfuro de hidrógeno ajustadas según se ha definido antes. Según un modo particularmente ventajoso de poner en práctica este aspecto específico de la presente invención, una fracción hidrocarbonada que hierve entre los límites de la gasolina y que contiene cantidades sustanciales de impurezas del grupo de los hidrocarburos insaturados, compuestos sulfurados nitrogenados y contaminantes metálicos, se somete primero en una zona de hidrogenación a una hidrogenación de refino en presencia de hidrógeno y un catalizador cobalto-

2 46 020



5 -molibdeno; los productos de la reacción de hidrogenación resultantes se pasan a una zona de separación; se elimina por separado un producto licuado prácticamente libre de las citadas impurezas, de la zona de separación; y se somete luego a la reformación en una zona de reformación separada en presencia de la composición catalítica que contenga alúmina, platino y halógeno combinado, y una porción de la corriente de gas rico en hidrógeno separada del efluente de la zona de reformación se hace pasar a dicha zona de hidrogenación.

10 Aunque el proceso de reformación de la presente invención tiene por objeto específicamente el uso de composiciones catalíticas que contienen platino, pueden emplearse ventajosamente composiciones catalíticas que contienen otros metales del grupo del platino, tales como iridio, rodio, rutenio y particularmente paladio. Si se desea, pueden usarse otros metales como componentes adicionales en la composición catalítica del metal del grupo del platino, y el material soporte que usualmente es un óxido inorgánico refractario adecuado. Entre los metales que pueden emplearse como componentes del catalizador están, por ejemplo: cesio, vanadio, cromo, tungsteno, sodio y otros metales alcalinos, plata, renio, y otros metales de los grupos VI y VIII de la Tabla periódica, o mezclas de dos o más de dichos metales, y este componente metálico puede existir bien sea en estado elemental o en forma de una combinación química, tal como, por ejemplo, el haluro o el óxido.

25 Generalmente, la cantidad de componente metálico del grupo del platino contenida en el catalizador es pequeña en comparación con las cantidades de los otros componentes combinados con el mismo. Por ejemplo, la cantidad de platino y/o paladio y otros metales del grupo del platino estará comprendi-

246020



5 da generalmente entre los límites de 0,01 % a 5 %, aproximadamente, en peso, del catalizador total, y preferiblemente entre 0,1 % y 1 %, aproximadamente, en peso. El uso de otros componentes metálicos depende del uso particular a que se destine el catalizador y, en todo caso, las concentraciones de estos componentes metálicos serán pequeñas y estarán comprendidas, en general, entre los límites de 0,01 % y 5 %, aproximadamente, en peso, del catalizador total.

10 Se fabrican frecuentemente catalizadores de reformación que contienen cloro y/o fluor en forma combinada. La adición de estos componentes halogenados a la composición catalítica puede hacerse por cualquier modo adecuado que sirva para alcanzar el resultado apetecido. Por ejemplo, puede agregarse cloro y/o fluor en forma de un ácido, tal como clorhídrico, 15 fluorhídrico o mezclas de los mismos. Las sales volátiles, como el cloruro y el fluoruro de amonio, proporcionan también medios convenientes de incorporación del cloro y el fluor en la composición. El halógeno se combina con uno o más de los otros componentes del catalizador y, por consiguiente, se hace 20 referencia al mismo como halógeno combinado.

25 Cualquiera que sean los componentes catalíticamente activos, se preparan generalmente composiciones con un óxido inorgánico refractario adsorbente tal como alúmina, sílice, óxido de circonio, magnesia, óxido de boro, óxido de torio, óxido de estroncio, o una mezcla de dos o más óxidos inorgánicos, tal como sílice-alúmina, alúmina-óxido de boro, sílice-óxido de torio, y sílice-alúmina-óxido de circonio. Los óxidos inorgánicos refractarios son preferiblemente de origen sintético, y pueden haberse fabricado por cualquier método adecuado 30 incluyendo los métodos de precipitación por separado, sucesiva,



2 46 020

o co-precipitación. Sin embargo, el óxido refractario adsorbente, puede ser también una sustancia que se encuentre en estado natural, por ejemplo una arcilla o tierra, y un material natural de esta índole puede haberse purificado o activado por un tratamiento especial antes de preparar su composición con el componente metálico catalítico del catalizador.

Cualquiera que sea el método de fabricación del catalizador, o los materiales y reactivos utilizados en dicho método, la composición catalítica final que contiene el metal del grupo del platino mejora de estabilidad, y particularmente en la vida activa prolongada, por la utilización del proceso de la presente invención.

Cuando se aplica una hidrogenación de refino a la carga de reformación antes de suministrar esta última al tratamiento de reformación, es preferible emplear una composición catalítica que contenga componentes de cobalto y molibdeno en la zona de hidrogenación. Los catalizadores de cobalto-molibdeno sirven para efectuar la eliminación de impurezas metálicas tales como arsénico y plomo (que, si están presentes en la carga de la zona de reformación, influyen desfavorablemente en la reformación de la fracción hidrocarbonada) y sirven también para la eliminación de compuestos nitrogenados y sulfurados y para la hidrogenación de hidrocarburos olefínicos.

Aunque las composiciones catalíticas que contienen solo molibdeno y cobalto como componentes metálicos catalíticamente activos asociados con un soporte adecuado son preferidas para utilización en la zona de hidrogenación, los catalizadores de hidrorrefinación que contienen otros componentes metálicos, tales como componentes que comprenden 1 o más de

2 46 020



los metales tungsteno, cobre, níquel y hierro, pueden emplearse como tales o juntos con el componente molibdeno y/o cobalto. En general, los catalizadores de hidrorrefinación más ventajosos son los que contienen molibdeno y cobalto solo, y el uso de otros componentes metálicos se restringe ordinariamente a unos pocos casos particulares. Para mayor sencillez, la parte siguiente de la Memoria se limitará a aquellos catalizadores que contienen cobalto y molibdeno como únicos componentes metálicos catalíticamente activos, aunque la invención presente no se limita a este modo.

El cobalto y el molibdeno y también otros componentes metálicos, cuando se emplean, entran generalmente en composiciones con un material soporte constituido por un óxido inorgánico refractario del grupo descrito arriba a tratar del catalizador de reformación. El catalizador de hidrogenación o hidrorrefinación preferido, comprende sustancialmente de 1 % a 20 % en peso de molibdeno y una cantidad menor de cobalto, estando comprendida la cantidad de cobalto usualmente entre los límites de 0,1 % y 15 % en peso de la composición catalítica. En la refinación de una mezcla hidrocarbonada de gasolina que contenga azufre con catalizador de hidrogenación en presencia de hidrógeno, el contenido de azufre de la mezcla hidrocarbonada se reduce a menos de 0,002% en peso, de la fracción hidrocarbonada de gasolina que hay que suministrar a la zona de reformación del procedimiento presente.

En algunos casos, será innecesario utilizar la zona de hidrogenación que contiene el catalizador cobalto-molibdeno o análogo arriba descrito. Sin embargo, tales casos son poco frecuentes, puesto que las fracciones hidrocarbonadas de



959

2 46 020

gasolina que están libres de modo prácticamente completo de com-
puestos sulfurados y nitrogenados, y otros sustancias que son
por sí mismas perjudiciales para la actividad del catalizador
de reformación y que constituyen la carga preferida para el
tratamiento de reformación del presente procedimiento están ra-
ramente disponibles como tales. No obstante, el proceso de re-
formación de la presente invención puede realizarse no solamen-
te en combinación con el pre-tratamiento de hidrorefinación de
la fracción hidrocarbonada que se ha de tratar, sino también sin
dicho pre-tratamiento, si la carga hidrocarbonada está práctica-
mente libre de compuestos sulfurados.

Una característica esencial de la presente invención es
el control arriba descrito de la concentración de sulfuro de
hidrógeno en el gas que se está reciclando, rico en hidrógeno,
a la zona de reformación, y la manera más fácil de realizar es-
te control consiste en añadir un compuesto formador de sulfuro
de hidrógeno a la fracción hidrocarbonada, por lo demás, libre
de azufre, en cantidades particularmente controladas y durante
periodos de tiempo particulares. De acuerdo con esto, para obte-
ner las ventajas que se consiguen por la presencia controlada de
sulfuro de hidrógeno en la zona de reformación, se prefiere aña-
dir un compuesto sulfurado, capaz de formar sulfuro de hidrógeno
bajo las condiciones de reformación, por lo menos durante el pe-
riodo de tiempo inicial de la operación al producto licuado,
prácticamente libre de azufre, procedente de la zona de hidroge-
nación, cuando se emplea esta última, o a la carga de reforma-
ción suministrada en estado prácticamente libre de azufre al tra-
tamiento de reformación, desde una fuente externa al proceso. Es
posible, para un material gaseoso sulfurado, añadirle a la co-
rriente de gas rico en hidrógeno, que se recicla continuamente a



2 46 020

5 través de la zona de reformación. Sin embargo, se originan dificultades en la medición y en el manejo de la sustancia gaseosa empleada y estas dificultades no son evidentes cuando se añade un compuesto sulfurado, en forma de líquido, a la fracción hidrocarbonada de gasolina líquida que fluye hacia la zona de reformación.

10 Al poner en práctica el método de la presente invención, es de particular importancia que las cantidades de azufre, expresadas como sulfuro de hidrógeno, según se ha especificado arriba y se especifica posteriormente, se ajustan a estas normas. Se sabe que el azufre es un desactivador efectivo de los catalizadores de reformación y, por esta razón, no puede emplearse en general en cantidades arbitrarias para sacar partido de sus características beneficiosas. En la presente invención, no obstante, el control particular y el ajuste de la cantidad de azufre, aparentemente insignificante, que bastará para suprimir las reacciones perjudiciales, evita efectos nocivos. Por la utilización del método de la presente invención, el catalizador de reformación no favorece ya de modo preferencial la reacción de desmetilación, y otras reacciones perjudiciales para la actividad y la estabilidad del catalizador, durante las fases iniciales de operación en la que se emplea el catalizador. El catalizador contenido en la zona de reformación inhibe satisfactoriamente estas reacciones durante dicho periodo de operación, y continuará haciéndolo hasta el momento en que esta última no es de importancia en comparación con aquellas reacciones que se quieren favorecer con ventaja.

25 La incorporación de cantidades controladas de un compuesto sulfurado en la carga a la zona de reformación presenta ventajas que no se consiguen por incorporación de azufre, o

2 46 020

20



5 un compuesto del mismo, en el catalizador como componente de este último. Una ventaja particular que se alcanza por la utilización de azufre de acuerdo con la presente invención, es que dicho azufre no se deposita permanentemente en la forma de reformación ni tampoco forma una composición con el catalizador mismo, sino que se purga posteriormente del sistema del proceso durante la operación. Por consiguiente, el azufre no está presente en el interior del sistema cuando no cumple ya la función necesaria deseada, pero, si
10 estuviera presente influiría de modo perjudicial en la actividad y en la estabilidad del catalizador.

15 El aspecto preferido de la presente invención en el que una fracción de gasolina que contenga compuestos sulfurados e hidrocarburos insaturados se purifica primeramente y luego se reforma, se realiza ventajosamente de la manera que sigue. La carga hidrocarbonada de gasolina impura se hace pasar por una zona de pre-tratamiento de hidrogenación que contiene catalizador cobalto-molibdeno, junto con alúmina, en presencia de una corriente de hidrógeno prácticamente pu-
20 ro, obtenido como se explicará más adelante; la desulfuración catalítica y la saturación de la fracción gasolina así como la eliminación completa de otros contaminantes tales como arsénico, plomo, y compuestos nitrogenados, se efectúan dentro de la zona de hidrogenación; el hidrógeno resultante y los productos de reacción que contienen sulfuro de hidró-
25 geno se descargan de la zona de hidrogenación y se hacen pasar a una zona de separación de donde se saca un producto licuado, saturado, exento de azufre y se lleva a la zona de reformación para que entre en contacto con un catalizador
30 que contiene platino en las condiciones de reformación. Los

20
246020



5 productos de la reacción de hidrogenación licuados pueden fraccionarse para separar los hidrocarburos con puntos de ebullición fuera de los límites de los de la gasolina, es decir, los hidrocarburos que hierven por encima de un punto de ebullición final deseado de 205 a 218° C. Sin embargo, con mucha frecuencia, la mezcla hidrocarbonada original cargada en la zona de hidrogenación tendrá un punto de ebullición final por debajo de 218° C., y como el punto de ebullición final no se modifica de un modo material dentro de la zona de pre-tratamiento, la operación adicional de fraccionamiento para eliminar los componentes de alto punto de ebullición indeseables de la fracción gasolina refinada, no siempre es necesaria. Los productos licuados de la reacción de hidrogenación, después de separar los productos normalmente gaseosos, se llevan directamente a la zona de reformación en estos casos. La aromatización y otras reacciones de reformación necesarias para mejorar la calidad de la fracción de gasolina, se efectúan en la zona de reformación, y el efluente de la zona de reformación se enfría y se separa bajo presión para proporcionar una corriente hidrocarbonada líquida y una corriente de gas rico en hidrógeno. Esta última se recicla, en parte, a través de la zona de reformación, y por lo menos una porción del gas remanente, rico en hidrógeno, se pasa a la zona de hidrogenación. El exceso de gas procedente de las zonas de hidrogenación y reformación se deja escapar del sistema mientras que las presiones en el interior de las zonas individuales se mantienen a niveles controlados.

15
20
25
30 Es conveniente mantener cantidades de hidrógeno relativamente grandes, tanto en la zona de hidrogenación como en la de reformación, tales que haya presente por lo menos de



246020

17,5 a 90 litros de hidrógeno por litro de carga hidrocarb-
nada líquida, aunque pueden usarse cantidades de hidrógeno
sustancialmente mayores. La desulfuración y la saturación de
la corriente de carga pueden ser ligeramente exotérmicas. Sin
embargo, el flujo concurrente de la corriente de hidrógeno re-
5 ciclada a través del lecho catalítico constituye una ventaja
porque tiende a ayudar en el equilibrio del gradiente de tem-
peratura en toda la zona. La fracción hidrocarbonada puede pre-
calentarse a una temperatura próxima a 235-375, e introducir-
se en la zona de hidrogenación mantenida a una presión sus-
10 tancialmente entre los límites de 20 y 60 atmósferas. La ve-
locidad espacial horaria líquida a través de esta zona (defi-
nida como volúmenes de carga hidrocarbonada, medidos como lí-
quido, por hora, por volumen de catalizador), puede estar com-
prendida entre 1 y 30, pero normalmente estará comprendida
15 entre 4 y 20.

La corriente hidrocarbonada de gasolina prácticamente
libre de azufre, que se ha de reformar, se mezcla con una so-
lución de un compuesto sulfurado adecuado, y la mezcla resul-
20 tante se pone en contacto con el catalizador de reformación que,
preferiblemente, es un catalizador de platino-alúmina-halógeno
combinado en presencia de hidrógeno que se está reciclando a
una velocidad de 2 a 20 moles, prácticamente, por mol de hidro-
carburo cargado. La zona de reformación se mantiene a una tem-
25 peratura entre los límites de 425 y 565° C., y bajo una presión
aplicada, sustancialmente dentro de los límites de 20 a 60
atmósferas. La velocidad espacial horaria líquida por la zona
de reformación estará comprendida generalmente entre los lími-
tes de 0,5 a 20 volúmenes de carga hidrocarbonada, medidos co-
30 mo líquido, por hora, por volumen de catalizador. Se prefieren



2 46 020

5 las velocidades espaciales más bajas, generalmente mayores de 0,5 y hasta 6, aproximadamente. La corriente hidrocarbonada resultante de gasolina reformada se enfría y se separa bajo presión para dar una corriente líquida de índice de octano

10 elevado y una corriente de gas rico en hidrógeno. Por lo menos una porción de esta última se hace pasar como gas reciclado a la zona de reformación; una cantidad predeterminada de la porción restante de la corriente de gas rico en hidrógeno separada se pasa a la zona de hidrogenación. Para controlar y ajustar con exactitud la adición del compuesto sulfurado a la carga de reformación, es conveniente disolver el compuesto sulfurado en una cantidad medida de la carga hidrocarbonada de gasolina libre de azufre y mezclar cantidades convenientes de esta solución con la corriente de carga de reformación que se está suministrando al tratamiento de reformación.

15

20 El compuesto de azufre que puede añadirse a la carga de reformación prácticamente exento de azufre, tal como el producto licuado procedente de la zona de hidrogenación, antes de su contacto con el catalizador de reformación para proporcionar la concentración controlada de sulfuro de hidrógeno en el gas reciclado, es un compuesto sulfurado que forma sulfuro de hidrógeno bajo las condiciones de reformación, y que no dará materiales extraños con tendencia a producir influencias desfavorables sobre el catalizador de reformación. Entre los

25 compuestos sulfurados adecuados para este uso en el proceso de la presente invención están los alquilmcaptanes tales como por ejemplo, butilmcaptan terciario, y amilmcaptan terciario. Pueden emplearse también tiofenoles, ácido benceno sulfónico y ácido toluenosulfónico. En el método de la presente

30 invención, los compuestos sulfurados preferidos son los alquil-



246020

mercaptanos primarios, secundarios y terciarios, siendo el butilmercaptan terciario el preferido particularmente.

Una característica esencial de la presente invención es el control de la cantidad de azufre expresada en gramos de sulfuro de hidrógeno contenidos en 100 m³, normales de la corriente de gas rico en hidrógeno reciclado a través de la zona de reformación, independientemente de la cantidad total real de dicho gas rico en hidrógeno. Al empezar la operación, se inyecta una cantidad de butilmercaptan terciario suficiente (o de otro compuesto sulfurado conveniente) sobre el material de carga para dar una concentración de 35 gramos, como máximo, y preferiblemente de 18 a 35 gramos de sulfuro de hidrógeno por 100 metros cúbicos de gas reciclado. Dentro de la porción inicial del tiempo total de operación, preferiblemente dentro del periodo de aproximadamente los 10 a 14 días primeros de operación, la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas reciclado disminuye gradualmente hasta llegar a un nivel inferior a 5 gramos por 100 metros cúbicos, y luego se mantiene en dicho nivel. En aquellos casos particulares en que las características físicas y químicas de la fracción hidrocarbonada original lo permita, se prefiere interrumpir la adición del compuesto sulfurado después de los 10 a 14 días, aproximadamente, iniciales de operación, después de lo cual el gas de reciclado rico en hidrógeno queda exento de sulfuro de hidrógeno de modo prácticamente completo. En todo caso, después del periodo inicial de trabajo, la concentración se mantiene por debajo de un nivel de 5 gramos por 100 metros cúbicos de gas reciclado durante la totalidad del periodo restante de operación.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar más el mé-



20

246020

5 todo de la presente invención, y para indicar claramente las ventajas que se consiguen con su utilización. Aunque estos ejemplos ilustran el uso de un catalizador que comprende alúmina, platino y halógeno combinado en cantidades particulares, hay que sobrentender que el contenido total de halógeno combinado de este tipo preferido de catalizador puede estar comprendido generalmente entre los límites de 0,1 a 8 % en peso de cloro y/o fluor.

EJEMPLO 1

10 El catalizador empleado en los ejemplos se ha obtenido utilizando esferas de gamma-alúmina como óxido refractario adsorbente; el catalizador se ha calcinado a una temperatura de 500°C. antes del uso y tenía la composición que se indica en la tabla 1 más adelante.

15 Se sometieron dos porciones separadas de este catalizador individualmente a una prueba de actividad-estabilidad particular que consiste en hacer pasar una carga hidrocarbonada de gasolina corriente, con límites de ebullición 93-204°C., y esencialmente libre de compuestos sulfurados, a través del catalizador, a una velocidad espacial horaria líquida sustancialmente comprendida entre 2,0 y 3,0, en una atmósfera de hidrógeno presente en una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 6:1 durante un periodo de 20 horas. Los dos ensayos se realizaron en unidades de prueba en pequeña escala de tamaño y construcción idénticos. Las zonas de reacción se mantuvieron a una temperatura de 500°C. y bajo una presión aplicada de 34 atmósferas. Las zonas de reacción se enfriaron después y se suprimió la presión; las porciones catalíticas se sacaron y se sometieron al análisis determinando la cantidad de depósito carbonado, como indicación de la estabilidad re-

20

25

30

20



2 46 020

lativa de los catalizadores.

El producto líquido recogido de cada zona, durante todo el periodo del ensayo, se analizó determinando el índice de octano del mismo (sin ninguna adición de tetraetilplomo) por el método de ensayo F-1 de la American Society for Testing Materials. La primera porción de catalizador, denominada catalizador "A", se ensayó en ausencia completa de azufre y compuestos del mismo. La segunda porción de catalizador, denominada catalizador "B", se ensayó en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno equivalente a 34,3 gramos de H₂S por 100 metros cúbicos de gas reciclado. La tabla I da los resultados de los ensayos de actividad-estabilidad.

TABLA I

Denominación del catalizador	A	B
Adición de H ₂ S	No	Si
Análisis, peso %		
Platino	0,750	0,750
Fluor	0,35	0,35
Cloro	0,35	0,35
Halógeno combinado total	0,70	0,70
Indice de octano, F-1	94,8	95,6
Exceso de gases de salida, litros/litro de aceite	231	222
Indice de actividad, % del standard	101	113
Depósito de carbón, peso %	1,40	0,63

Las ventajas que se alcanzan utilizando el método de la presente invención están claramente indicadas por los resultados obtenidos en las pruebas de actividad-estabilidad. La operación efectuada en presencia de sulfuro de hidrógeno da como resultado un producto que tiene un índice de octano que es efectivamente un número mayor que el del producido en la



2 46 020

operación inducida en ausencia de azufre. Como indican las mediciones del material gaseoso de salida total, el método de la presente invención da una cantidad ligeramente mayor de producto líquido que está en contra de lo que podría esperarse, de un modo general, cuando se efectúa un incremento en el índice de octano.

De mayor significación es la disminución sustancial en la cantidad de depósito de carbono como resultado del ensayo de actividad. Se depositó menos de 50 % de carbón en peso, en relación a la prueba "A", sobre la composición catalítica protegida por el método de la presente invención en la prueba "B". Es fácil de comprender que esta composición catalítica tendrá una mayor duración, con rendimiento aceptable.

EJEMPLO II

Una mezcla de 90 volúmenes por ciento de naftas densas y 10 volúmenes por ciento de destilado de coqueador, tenía el análisis que se indica bajo el título "carga de hidrogenación" en la tabla II y se sometió al proceso de la presente invención para producir un producto reformado con índice de octano de 94 a 95 F-1 libre, es decir, sin adición de plomo tetraetilo. Debido a fluctuaciones insignificantes en algunas de las cantidades de los diversos tipos de hidrocarburos individuales en la mezcla cargada en la zona de hidrogenación, a lo largo del periodo extendido de trabajo (aproximadamente 5 meses), solamente se da un análisis representativo de la mezcla. Por la misma razón, se indican análisis representativos del producto licuado que se carga desde la fase de hidrorrefinación en la zona de reformación, y del producto reformado. Las variaciones en los datos analíticos durante la operación prolongada son tan poco



20 F.
2 46 020

importantes que no suponen consecuencia alguna para los objetos de la presente explicación.

TABLA II

5	ANALISIS DE LA CORRIENTE	CARGA DE HI-DROGENACION	CARGA DE REFORMACION	PRODUCTO REFORMADO
	Peso especifico	0,7645	0,7587	0,7732
	Destilación ASTM, 2 C.			
	Punto de ebullición inicial	98	102	39
	5%	110	114	50
	10%	118	118	58
10	30%	132	131	94
	50%	146	148	123
	70%	160	154	144
	90%	183	174	169
	95%	192	183	185
	Punto final	239	202	221
	Análisis tipo de hidrocarburo, vol. %*			
	Parafinas	50,8	47	35
	Olefinas	10,6	(Indicios)	1
15	Naftenos	28,6	41	2
	Aromáticos	10,0	12	62
	Impurezas			
	Azufre, peso %	0,11	0,001	Cero
	Nitrógeno (básico), partes por millón.	25	1	-
	Nitrogeno (total) " " "	43	1	-
	Arsénico, partes por billón	27	1	-
	Plomo, partes por billón	840	10	-
20	Mercaptanos, peso por ciento	0,02	Cero	Cero

* El análisis tipo hidrocarbonado sobre el producto reformado se ha realizado sobre la porción "hexano y productos más densos", que es de 80,6 % en volumen del producto licuado total. El 19,4 % restante era: 3,6% isobutanos, 5,9% butano normal, 6,9 % isopentanos y 3,9 % pentanos.

25 La mezcla de nafta pesado y destilado de coquificador se cargó en la zona de hidrogenación que contenía un catalizador cobalto-molibdeno, bajo condiciones de hidrogenación de unos 371° C. y una presión de unas 51 atmósferas. El efluente de la zona de hidrogenación se separó en una fase gaseosa y una fase líquida y esta última se sometió a fraccionamiento para elimi-

30

20 FA



246020

nar los hidrocarburos que hierven a una temperatura mayor de 204° C. El producto líquido se mezcló luego con una cantidad de butil mercaptan terciario suficiente para mantener una concentración particular de sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas reciclada que se recicló a través de la zona de reformación. La concentración de sulfuro de hidrógeno se mantuvo, de acuerdo con el método de la presente invención, según se indica en la tabla III.

TABLA III

DIAS EN LA CORRIENTE	CONCENTRACION DE H ₂ S gr. por 100 m. ³	INDICE DE OCTANO	TEMPERATURA MEDIA ° C.
1	22,9	90,2	494
2	17,4	91,8	497
3	15,5	95,3	500
4	16,5	94,4	501
5	13,7	95,1	502
6	13,7	94,8	503
7	8,25	94,9	503
8	0,15	94,6	503
9	9,6	94,9	503
10	9,15	94,5	503
11	7,8	94,9	503
12	7,3	95,1	503
13	-	95,4	503
14	3,9	95,3	503
25	2,3	94,6	501
30	1,15	94,9	502
49	0,45	-	-
54	0,45	95,1	504
60	1,6	94,8	509
77	0,45	94,8	511
97	1,6	95,0	512
133	0,45	94,4	518
143	0,45	94,6	-

En la tabla III se indican también los índices de octano del producto reformado y la temperatura promedio del catalizador en la zona de reformación. Al final del día 143, el catalizador de platino ha tratado un total de 1122 litros de carga por kilogramo de catalizador.

Es significativo que, para mantener el nivel de octano deseado del producto final, ha sido necesario aumentar la tempe-



20

2 4 6 0 2 0

5 ratura promedia, dentro de la zona de reformación, un total de
24² solamente, durante el periodo de operación explicado. Esto
indica una operación extraordinariamente estable y de la que
puede razonablemente esperarse que prosiga durante un periodo
de tiempo más prolongado. Se demuestra que la supresión de
las reacciones perjudiciales, particularmente la desmetila-
ción, durante la primera parte del proceso, mediante la pro-
visión de las cantidades controladas de sulfuro de hidrógeno
en el gas reciclado, ha evitado con éxito la formación de de-
10 pósitos excesivos de coque, y otros materiales carbonosos que,
si se producen, ocasionarían la desactivación rápida del ca-
talizador.

15 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en
los Estados Unidos de América el 23 de Diciembre de 1.957, ba-
jo el Núm. 704345, se acoge a los beneficios del artículo 51
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1².- Procedimiento para reformar fracciones hidro-
carbonadas que hierven dentro de los límites de la gasolina
en presencia de hidrógeno añadido y un catalizador que com-
prende un óxido refractario adsorbente y una pequeña canti-
dad de un metal del grupo del platino, en el que se separa
un gas rico en hidrógeno del efluente de la zona de reforma-
ción y se retorna parcialmente como gas reciclado a la zona
30 de reformación, caracterizado porque se suministra una frac-



246020

ción hidrocarbonada de gasolina que está prácticamente libre de compuestos sulfurados, como carga de reformación durante todo el tiempo de la operación, el gas de reciclado que ha de introducirse en la zona de reformación se provee inicialmente con un contenido de sulfuro de hidrógeno de 35 gramos, como máximo, por 100 m³, y dicha concentración de sulfuro de hidrógeno del gas reciclado se rebaja durante la operación.

2º.- Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 en el que el gas de reciclado se prevé inicialmente con un contenido de sulfuro de hidrógeno dentro de los límites de 18 a 35 gramos por 100 metros cúbicos y la concentración de sulfuro de hidrógeno se rebaja durante la operación a menos de 5 gramos por 100 metros cúbicos de gas reciclado.

3º.- Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que el contenido inicial de sulfuro de hidrógeno del gas reciclado se rebaja durante los primeros 10 a 14 días de operación a menos de 5 gramos por 100 metros cúbicos y luego se mantiene sustancialmente constante en el valor rebajado.

4º.- Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la concentración del sulfuro de hidrógeno en el gas reciclado disminuye gradualmente dentro de un periodo de los 10 a 14 primeros días de la operación hasta que dicha concentración es prácticamente cero.

5º.- Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido controlado de sulfuro de hidrógeno se comunica al gas reciclado añadiendo a la fracción hidrocarbonada de gasolina prácticamente libre de azufre, antes de su introducción en la zona de reformación, una cantidad regulada de un compuesto sulfurado que de-

2 4 6 0 2 0



ja en libertad sulfuro de hidrógeno durante la reformación.

5 6º.- Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 5, en el que se añade un compuesto seleccionado del grupo constituido por alquil-mercaptanos primarios, secundarios y terciarios, a la fracción hidrocarbonada de gasolina exenta de azufre.

10 7º.- Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el gas reciclado se introduce en la zona de reformación junto con una fracción hidrocarbonada de gasolina que se ha obtenido a partir de una mezcla hidrocarbonada de gasolina que contiene azufre, reduciendo su contenido de azufre por un tratamiento de refinación catalítica con hidrógeno, a menos de 0,002 % en peso de la fracción hidrocarbonada que hay que suministrar a la zona
15 de reformación.

20 8º.- Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se suministra continuamente a la zona de reformación una fracción hidrocarbonada de gasolina que contiene no más de 0,001 % en peso de azufre, se añade un alquilmercaptano al comienzo de la operación a la fracción de gasolina que entra en dicha zona, se pone en contacto la fracción gasolina en dicha zona con un catalizador que comprende gamma-alúmina, entre 0,1 y 1,0 % en peso de platino y un halógeno combinado del
25 grupo del cloro y fluor a una temperatura comprendida entre los límites de 425 y 565º C., a una presión de 20-60 atmósferas, y a una velocidad espacial de 0,5 a 20 volúmenes de la citada fracción de gasolina, medida como líquido, por hora, por volumen de catalizador, el efluente de dicha zona de re-
30 formación se enfría y se separa en una corriente de gas rico



2 46 020

en hidrógeno y una corriente de producto de gasolina licuada; la adición de dicho alquil mercaptano se hace inicialmente en cantidad que comunica a dicho gas rico en hidrógeno una concentración de sulfuro de hidrógeno no mayor de 35 gramos por 100 metros cúbicos; se hace recircular el citado gas rico en hidrógeno a la zona de reformación, continuamente, a una velocidad de 2 a 20 moles de hidrógeno por mol de carga hidrocarbonada de gasolina; se disminuye la concentración de sulfuro de hidrógeno del mencionado gas rico en hidrógeno disminuyendo la adición de alquilmercaptano a la citada fracción hidrocarbonada de gasolina durante un periodo inicial de 10 a 14 días, y la adición de alquilmercaptano se interrumpe luego mientras se continúa la reformación de la citada fracción hidrocarbonada de gasolina en presencia del gas rico en hidrógeno recirculado.

9º.- Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 8 en el que la fracción gasolina que contiene no más de 0,001 % en peso, aproximadamente, de azufre, se suministra a la zona de reformación continuamente desde una operación de refinado en la que una fracción hidrocarbonada de gasolina de contenido de azufre sustancialmente mayor, se desulfura catalíticamente en presencia de hidrógeno suministrado aportando una porción del gas rico en hidrógeno separado del efluente de la zona de reformación, continuamente, a la operación de refinado mencionado.

10º.- Un procedimiento para reformar fracciones hidrocarbonadas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

2 46 020

20 ENE



Esta Memoria consta de veintiseis hojas y la presente
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 ENE 1959
P.A.

[Handwritten signature]