

P - 35.654

Case 1174



342324

**Memoria descriptiva**

**para solicitar PATENTE DE INVENCION , en ESPAÑA por 20 años**

**a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTOS COMPANY**

**entidad / ~~de~~ nacionalidad norteamericana**

**con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América,**

**por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCION DE UN  
REFORMADO DE ALTO INDICE DE OCTANO" (Clase Inter-  
nacional C10g)**

---

31-8-67



El asunto de la presente invención es un procedimiento perfeccionado para producir simultáneamente hidrocarburos  $C_3$  y  $C_4$ , y un reformado de alto índice de octano. Más exactamente, la presente invención abarca un procedimiento perfeccionado para reformar selectivamente un material de carga hidrocarbonado, a GLP (es decir, gas licuado de petróleo, principalmente  $C_3$  y  $C_4$ ) y un reformado de alto índice de octano, empleando para este fin un compuesto catalítico que tiene un aluminosilicato cristalino finamente dividido, suspendido en un componente de matriz de alúmina, y al menos un componente catalítico activo compuesto con él, y utilizar una concentración controlada de azufre en el ambiente catalítico, para equilibrar el consumo y producción de hidrógeno en la zona de conversión. La concepción de la presente invención fué facilitada por el descubrimiento de que el ambiente asociado con este tipo de procedimiento puede ser modificado y controlado de tal forma que un problema sustancial de equilibrio de hidrógeno, que es característico de este tipo de procedimiento de producción de GLP, puede ser esencialmente eliminado, con el correspondiente aumento de eficiencia, eficacia y estabilidad del procedimiento. Como se explicará en detalle más adelante, se ha hallado que la utilización de una concentración controlada de azufre (tal como sulfuro de hidrógeno) en el ambiente catalítico de este tipo de procedimiento de producción de GLP, aumenta la producción de hidrógeno y reduce la velocidad de deposición carbonosa en la superficie del catalizador. Por tanto, en esencia, la presente invención implica la utilización

5

10

15

20

25

30

342324



5 de sulfuro de hidrógeno en un procedimiento destinado a producir GLP y un reformado de alto índice de octano, para equilibrar la producción de hidrógeno con el consumo de hidrógeno, con la concomitante disminución de la velocidad de formación de depósitos carbonosos en el catalizador, aumentando así la estabilidad del procedimiento.

10 Ordinariamente, como es bien sabido en la técnica, los requisitos de un procedimiento óptimo para transformar materiales de bajo índice de octano en materiales de alto índice de octano, con un mínimo de pérdida por formación de productos indeseables, implican un ambiente catalítico especialmente hecho a la medida, para promover las reacciones que mejoran la calidad formando parafinas y naftenos, que son los componentes de gasolinas y naftas que tienen el mayor potencial para perfeccionar el índice de octano. Para las parafinas, las reacciones que mejoran la calidad son: isomerización, deshidrogenación a olefinas, deshidrociclación a aromáticos, e hidrocraqueo a parafinas de menor peso molecular. Entre ellas, la reacción de deshidrociclación produce la máxima ganancia de índice de octano, y por tanto es la preferida. Para los naftenos, las principales reacciones de mejora de calidad implican la deshidrogenación e isomerización en anillo de los naftenos a aromáticos, pero el perfeccionamiento del índice de octano no es aquí tan teatral como en el caso de la deshidrociclación de parafinas, ya que el índice de octano, sistema clear research, de la mayoría de los naftenos, es ya elevado (comprendido entre 65 y 80). Por tanto, las

30  
31-8-67

1406



operaciones de reformación catalítica intentan proporcionar una proporcionalidad óptima de la reacción antes mencionada, empleando generalmente para este fin un compuesto catalítico para fines múltiples, que tiene al menos un componente metálico de deshidrogenación y un componente de acción ácida (es decir, un componente que promueve a las reacciones catalizadas por ácidos).

Sin embargo, no se ha de suponer que la consecución y control de esta proporcionalidad óptima en las reacciones de mejora de calidad no tiene sus zonas de problemas. Igual que sucede con cualquier conjunto complejo de mecanismos de reacción, tienen lugar reacciones secundarias competitivas que complican las operaciones reales de tal procedimiento de reformación, y producen efectos indeseables sobre la estabilidad del catalizador, pureza del producto, y rendimiento. Son ejemplos de estas reacciones secundarias: la desmetilación de hidrocarburos con producción de metano, apertura del anillo de los naftenos con producción de hidrocarburos de cadena rectilínea de bajo índice de octano, excesivo hidrocrqueo con producción de gases ligeros, condensación de aromáticos y otros componentes con formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador, y polimerización de olefinas y otros componentes muy reactivos, catalizada por ácidos, produciendo reaccionantes de alto peso molecular que pueden experimentar una nueva deshidrogenación, contribuyendo así a los depósitos carbonosos sobre el catalizador. Para que una reformación tenga éxito se requiere minimizar los efectos de estos factores que la complican. Se añade una dimensión adicional



de complejidad a este problema por la interdependencia del conjunto de reacciones deseadas y el conjunto de reacciones indeseadas, de forma que la elección de las condiciones adecuadas para minimizar tiene usualmente un marcado efecto sobre el conjunto de reacciones deseadas.

El procedimiento de la presente invención proporciona un perfeccionamiento notable en la reformación, haciendo uso de un tipo inigualado de catalizador, que tiene la singular característica de ser capaz de producir selectivamente GLP y un reformado de alto índice de octano, con una pérdida mínima a metano y etano. Esta notable selectividad es aparentemente una consecuencia del aumento de la función ácida del catalizador, provocada por incorporación de un aluminosilicato cristalino finamente dividido, en la matriz de alúmina asociada al catalizador. Sin embargo, este desplazamiento del equilibrio de reacciones competitivas, hacia el hidrocraqueo, no está exento de problemas asociados, particularmente cuando se intenta equilibrar las reacciones consumidoras de hidrógeno con las reacciones productoras de hidrógeno, para que se mantenga el suministro de hidrógeno sin necesidad de añadir una fuente exterior de hidrógeno. El desplazamiento del conjunto de reacciones deseadas hacia el hidrocraqueo selectivo tiende también a aumentar la formación de depósitos carbonosos, reacción de condensación, eliminación de hidrógeno y polimerización.

Se cree que este aumento de deposición de carbono es causado por un cierto número de factores.



El primero es que, debido a la naturaleza del catalizador, aumenta la velocidad de producción de ión carbonio. El ión carbonio tiende a efectuar una interacción con las moléculas de hidrocarburo, formando nuevos iones carbonio de alto peso molecular, que sedimentan sobre el catalizador y experimentan reacciones de eliminación de hidrógeno, hasta que se forman depósitos carbonosos. El segundo factor es la gran área superficial del catalizador, que permite que el catalizador absorba hidrocarburos, y particularmente hidrocarburos muy insaturados, tal como los aromáticos. Estos hidrocarburos absorbidos tienden a concentrarse en los puntos de deshidrogenación, y escudan activamente de estos puntos al material que se esté tratando. Además, estos hidrocarburos absorbidos tienden a experimentar reacciones de condensación y eliminación de hidrógeno, contribuyendo así a la formación de depósitos carbonosos.

Otra consecuencia del ensuciamiento del catalizador es que los depósitos carbonosos tienden a inhibir las reacciones de deshidrogenación. Esta disminución de la actividad de deshidrogenación tiende a desplazar el equilibrio de hidrógeno hacia el lado de consumo, y por tanto se reduce la producción neta de hidrógeno en el procedimiento. Esto es doblemente importante para el catalizador del tipo de reformación para GLP, ya que este procedimiento tiende a funcionar con muy poca producción neta de hidrógeno, en contraste con un catalizador de reformación ordinario, a presión y temperatura similares, ya que se consume gran cantidad de hidrógeno en el hidrocraqueo adicional asociado

5

10

15

20

25

30

31-8-67



5 con la producción de GLP. Por tanto, para mantener el equilibrio de hidrógeno, es necesario compensar esta desactivación. El método usual para compensarla implica una elevación de la temperatura de reacción. Ello, a su vez, conduce a la promoción del hidrocraqueo indeseado, en mayor grado que las reacciones de deshidrogenación. Por tanto, se encuentran mayores pérdidas a metano y etano, y el consumo de hidrógeno aumenta en poco tiempo. Además, la velocidad de ensuciamiento del catalizador aumenta exponencialmente a medida que aumenta la temperatura. Por tanto, es evidente que este medio de compensación produce una inestabilidad indeseada de temperatura y rendimiento.

15 En este momento se ha de dar énfasis al hecho de que este problema de excesiva deposición carbonosa, cuando se trabaja a una presión comprendida entre 13,6 a 47,6 atm manom., no es observada con los catalizadores de reformación ordinarios, tal como aquellos que contienen un componente metálico de deshidrogenación y un componente de acción ácida. En lugar de ello, es un problema generado por el hidrocraqueo selectivo, hecho posible por el catalizador de reformación para GLP, como se ha discutido antes. Se había creído que esta formación de carbono, con el consiguiente problema de inestabilidad de temperatura en el procedimiento, era parte del precio que se había de pagar por el aumento de la producción de GLP. Se ha hallado ahora que ésto no es así.

25  
30 Además, se ha descubierto ahora que la presencia de cantidades controladas de sulfuro de hidro



geno en el ambiente de reacción mantendrá la actividad de deshidrogenación, y evitará el desplazamiento del equilibrio de hidrógeno, que tiende a tener lugar cuando se hace funcionar un procedimiento de reformación para GLP durante períodos sustanciales de tiempo. Como se ha explicado anteriormente, esta inhibición de la formación de carbono hará además que aumente mucho la estabilidad y disminuya la frecuencia de regeneración, para un procedimiento de reformación para GLP.

10 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un mecanismo para inhibir la formación de depósitos carbonosos sobre un catalizador de reformación para GLP, durante una operación de producción de GLP que será muy estable a presiones de aproximadamente 13,6 a aproximadamente 47,6 atm manom., al tiempo que se hace máximo el rendimiento de GLP en un procedimiento de reformación, sin usar hidrógeno exterior.

15 Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento perfeccionado para producir un reformado de alto índice de octano y un gran rendimiento de hidrocarburos normalmente gaseosos, que tienen 3 ó 4 átomos de carbono, a partir de un material de carga hidrocarbonado, donde dichos material de carga e hidrógeno son puestos en contacto, en una zona de reformación, con un compuesto catalítico que contiene un aluminosilicato cristalino finamente dividido suspendido en una matriz de alúmina, y teniendo al menos un componente catalítico activo compuesto con él, estando caracterizado dicho perfeccionamiento por efectuarse dicho contacto en presencia de aproximadamente 10 a aproximadamente 3000 var-

342324



tes en peso de azufre por millón de partes en peso de dicho material de carga.

5 Como se ha dicho antes, hay fuerte evidencia de que la degradación de la actividad observada en los catalizadores de reformación para GLP es causada primordialmente por acumulación de depósitos carbonosos sobre el catalizador, los cuales depósitos escudan de los reaccionantes a los puntos activos del catalizador. Se ha descubierto ahora que la presencia de cantidades controladas de azufre en el ambiente de reacción, preferiblemente en forma de sulfuro de hidrógeno, retrasa sustancialmente la formación de depósitos carbonosos. Se cree que el sulfuro de hidrógeno es absorbido por los puntos activos del catalizador, compitiendo así con los

10 precursores de coque para ocupar dichos puntos, hasta que se desarrolla un equilibrio dinámico entre el sulfuro de hidrógeno absorbido y el sulfuro de hidrógeno libre en el ambiente catalítico. Se cree además que esta absorción de sulfuro de hidrógeno tiende a "barrer" del catalizador a los precursores de coque, debido a la mayor afinidad del sulfuro de hidrógeno para los puntos activos, y debido al efecto diluyente del sulfuro de hidrógeno, que se concentra en la superficie del catalizador. Además, la presencia de sulfuro de hidrógeno en concentración controlada no parece afectar sustancialmente a la actividad de

15 deshidrogenación de estos puntos activos. Dentro del contexto de la presente invención, cuando se está haciendo máximo el craqueo selectivo a GLP, la velocidad de formación de iones carbonio es mucho mayor, en relación a la concentración de hidrógeno disponible, que en una

20

25

30

31-8-67



operación ordinaria de reformación, a la misma presión. Por tanto, la velocidad de formación de depósitos carbonosos es mucho mayor, como se mostrará en un ejemplo posteriormente. La presente invención, al utilizar los efectos beneficiosos del sulfuro de hidrógeno, antes esquematizados, retrasa esta velocidad de formación de depósitos carbonosos, de manera que se consigue un procedimiento selectivo de reformación para GLP que tiene una estabilidad similar a la observada para un procedimiento de reformación de gran calidad.

Es conveniente definir varias convenciones, términos y frases usados en la presente memoria descriptiva. La frase "intervalo de ebullición de la gasolina" se usa en relación a las mezclas hidrocarbonadas que hierven dentro de un intervalo que tiene un límite superior de aproximadamente 204 a aproximadamente 219°C. El término "nafta" se refiere a una fracción seleccionada de un destilado que hierve en el intervalo de ebullición de la gasolina, y generalmente tendrá un punto de ebullición inicial de aproximadamente 66 a aproximadamente 121°C, y un punto de ebullición final comprendido entre aproximadamente 177 y aproximadamente 232°C. Con la frase "fracción o destilado hidrocarbonado" se pretende aludir a una porción de un petróleo crudo, una mezcla de hidrocarburos, un destilado de alquitrán de hulla, o un aceite de esquistos, que hierve dentro de un intervalo de temperaturas dado. La expresión "en presencia de azufre" o "en contacto con azufre" se refiere a la situación en la que el azufre está en mezcla íntima con los reaccionantes, en la zona de conversión, y la cantidad total



indicada se refiere a la cantidad total de azufre en cualquier forma, combinada o no combinada, que entra en la zona de conversión, procedente de cualquier fuente. La frase "compuesto que contiene azufre reducible" se refiere a un compuesto que produce sulfuro de hidrógeno bajo las condiciones reinantes en la zona de conversión. El término "selectividad", cuando se aplica a una operación de conversión por reformación para GLP se refiere a la capacidad del procedimiento para promover las reacciones favorecidas de producción de GLP, para promover las reacciones de mejora del índice de octano, y para inhibir las reacciones indeseadas. El término "actividad", cuando se aplica a una operación de conversión, se refiere a la capacidad del procedimiento para producir un producto de la calidad deseada. El término "estabilidad", cuando se aplica a un procedimiento de conversión, se refiere a la velocidad de cambio de los parámetros de operación asociados con el procedimiento. Por ejemplo, una medida corriente de la estabilidad es la velocidad de cambio de la temperatura del reactor que se requiere para mantener una calidad dada en el producto que sale; la menor pendiente implica un procedimiento más estable. La frase "componente metálico del grupo del platino" abarca a todos los miembros del grupo VIII de la tabla periódica que tienen un peso atómico mayor que 100, así como a compuestos y mezclas de cualquiera de ellos. La "velocidad espacial horaria de líquido" (VEHL) se define como el volumen líquido equivalente, del fluido de referencia, que fluye por el lecho de catalizador, por hora, dividido por el volumen de cata-



5 lizador dispuesto dentro de la zona de reacción. La  
expresión "en equilibrio de hidrógeno", cuando se usa  
con referencia a una operación de reformación, se re-  
fiere a la situación en la que el consumo de hidrógeno  
está equilibrado con la producción de hidrógeno, pro-  
duciéndose un ligero exceso de hidrógeno que es general-  
mente el componente principal del "gas de recirculación  
en exceso". Las concentraciones de azufre aquí indi-  
cadas se calculan como partes en peso de azufre por  
10 millón de partes en peso de material de carga (ppm),  
y se registran tomando como base el azufre elemental,  
aunque el azufre pueda estar presente como compuesto.

15 Entre los materiales hidrocarbonados que  
pueden ser convertidos según el procedimiento de la  
presente invención se comprenden las fracciones hidro-  
carbonadas que contienen naftenos y parafinas. Los ma-  
teriales preferidos son aquellos consistentes esencial-  
mente en naftenos y parafinas, aunque en algunos casos  
también puede haber aromáticos y/o olefinas presentes.  
20 En esta clase preferida se incluyen las gasolinas de  
destilación directa, gasolinas naturales y similares.  
Por otra parte, frecuentemente es ventajoso cargar en  
el procedimiento de conversión de la presente invención  
gasolinas craqueadas térmica o catalíticamente, o frac-  
ciones de ellas de mayor punto de ebullición. También  
25 se pueden usar mezclas de gasolina de destilación di-  
recta y craqueada. El material de carga de gasolina  
puede ser una gasolina de intervalo de ebullición com-  
pleto , que tiene un punto de ebullición inicial de  
aproximadamente 10 a aproximadamente 38°C y un punto de  
30



ebullición final comprendido aproximadamente entre 169 y 219°C, o puede ser una fracción seleccionada de ella, que usualmente será una fracción de mayor punto de ebullición denominada nafta. También es posible cargar en el procedimiento de la presente invención hidrocarburos puros o mezclas de hidrocarburos, usualmente parafinas o naftenos, que se deseen convertir en aromáticos y GLP. Como se demostrará por un ejemplo específico, el procedimiento es particularmente aplicable a la conversión de hidrocarburos en GLP y un reformado de alto índice de octano.

Para mayor ventaja, el material de carga suministrado al procedimiento de la presente invención es controlado cuidadosamente respecto a la concentración de compuestos que contienen azufre. En general, se prefiere que la concentración de azufre se reduzca hasta menos que 10 ppm., calculado como azufre elemental. No se ha de considerar que con ello se excluye la posibilidad de que la concentración de compuestos que contienen azufre pueda estar ya ajustada cuidadosamente para proporcionar la cantidad requerida de sulfuro de hidrógeno, al ambiente de reacción. Sin embargo, éste último método es difícil de controlar, y por tanto no es preferido. Estas restricciones son doblemente significativas en una realización preferida de la presente invención en la que el hidrógeno gaseoso contenido en el efluente de la zona de conversión es separado de los otros constituyentes, en una zona de separación a alta presión, y es recirculado a la zona de conversión, debido a que una porción sustancial del sulfuro de hidrógeno de la zona de conversión será recirculada también con el gas rico en hidrógeno. Por



5 tanto, si no se controla cuidadosamente el procedimiento, las pequeñas cantidades de éstos materiales, presentes en la corriente de entrada, pueden acumularse hasta niveles de equilibrio sustancial, en la corriente de recirculación.

10 Por tanto, en general, se prefiere reducir primero la concentración de azufre en la alimentación, hasta niveles muy bajos, e inyectar después una cantidad controlada de compuesto que produzca sulfuro de hidrógeno. Se puede usar cualquier compuesto que contenga azufre reducible, que es convertido en sulfuro de hidrógeno por reacción con hidrógeno, en las condiciones de la zona de reformación. En esta clase se incluyen: los mercaptanos alifáticos tales como etilmercaptano, propilmercaptanos y terc-butylmercaptano; mercaptanos aromáticos tales como tiofenol y derivados; cicloalcanomercaptanos tales como ciclohexilmercaptano; sulfuros alifáticos tales como sulfuro de etilo; sulfuros aromáticos tales como sulfuro de fenilo; disulfuros alifáticos tales como disulfuro de terc-butilo; disulfuros aromáticos tales como disulfuros de fenilo; ditioácidos; tioaldehidos; tioacetonas; y compuestos de azufre heterocíclicos tales como los tiofenos y tiofanos. Además, si se desea se puede usar azufre libre como productor de sulfuro de hidrógeno. Usualmente, el aditivo preferido es un mercaptano tal como terc-butylmercaptano, por razones de coste y conveniencia.

25  
30 La concentración de azufre que ha de estar presente en la zona de conversión es una función bastante compleja de la cantidad de sulfuro de hidrógeno



que se esté recirculando en el gas rico en hidrógeno, la cantidad de gas de recirculación en exceso que se esté produciendo, la composición del material de carga, la actividad de absorción de sulfuro de hidrógeno del catalizador, la solubilidad del sulfuro de hidrógeno en el efluente de la zona de conversión, y las condiciones del procedimiento de reformación. Considerando todos estos factores, la cantidad total de azufre que entra en la zona de conversión, procedente de todas las fuentes; ha de estar comprendida, calculado como azufre equivalente, entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 5.000 ppm, y preferiblemente entre aproximadamente 15 ppm y aproximadamente 4.000 ppm, basado en el material de carga. Además, en otra realización preferida, en la que una porción sustancial del hidrógeno gaseoso del efluente de la zona de conversión es recirculada a la zona de conversión, se puede añadir al material de carga un compuesto que contenga azufre reducible, en cantidad comprendida entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 3.000 ppm, en peso, de azufre equivalente.

Los catalizadores empleados en la invención consisten esencialmente en un componente, que comprende un aluminosilicato cristalino finamente dividido, dispersado en una matriz de alúmina, y al menos un ingrediente catalítico compuesto con él. Los catalizadores de doble función, que tienen halógeno y un metal que posee actividad de hidrogenación-deshidrogenación, son los ingredientes catalíticos preferidos a componer con el componente de matriz de alúmina, y forman el catalizador preferido empleado en el procedimiento de la invención.



5 Los ingredientes especialmente preferibles son al menos un halógeno elegido de entre cloro y fluor, y metales elegidos del grupo VIII de la tabla periódica (siendo los más preferidos los metales del grupo del platino). Se ha hallado que es particularmente eficaz un catalizador específico que contiene hasta 0,75% en peso de platino y hasta aproximadamente 1,0% en peso de cloruro, estando compuestos estos ingredientes con un componente de alúmina que comprende una matriz de alúmina que tiene menos de aproximadamente 20% en peso de aluminosilicato cristalino dispersado en ella.

10

Los aluminosilicatos cristalinos están compuestos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , estando centrado un átomo de silicio o aluminio alrededor de 4 átomos de oxígeno en los tetraedros, y estando compartidos los oxígenos con otros tetraedros de alrededor. Estos aluminosilicatos están dispuestos geométricamente formando una estructura porosa que tiene unas aberturas de poro suficientemente grandes para permitir que las moléculas reaccionantes pasen al interior de dicha estructura porosa. Preferiblemente, los aluminosilicatos empleados en el soporte catalítico tienen aberturas de poro de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15 angstroms de diámetro transversal. Los aluminosilicatos son tratados para perfeccionar su actividad catalítica, por técnicas tales como intercambio de iones con cationes adecuados, y tratamiento térmico. Ordinariamente, los aluminosilicatos son preparados sintéticamente en forma de metal alcalino (usualmente sodio), y hay un catión de metal alcalino monovalente asociado

15

20

25

30



5 con cada tetraedro centrado por aluminio (para mantener la neutralidad eléctrica). Los aluminosilicatos pueden ser sometidos a intercambio de iones con cationes polivalentes tales como calcio, magnesio, berilio o tierras raras, para reemplazar una cantidad sustancial de los cationes monovalentes. Esto hace que un catión polivalente esté asociado con más de un tetraedro centrado por aluminio, y si éstos tetraedros están extendidos con la suficiente separación (debido a la presencia de tetraedros centrados por silicio), se formarán áreas de carga eléctrica local que ayudan a promover las reacciones catalíticas. Otra técnica de tratamiento para perfeccionar la actividad catalítica de los aluminosilicatos es el intercambio de iones con iones de aluminio, seguido por tratamiento térmico, preferiblemente a más de 10 300°C, para convertir al aluminosilicato cristalino a la forma hidrogenada.

15 Hay numerosos tipos de aluminosilicatos cristalinos, tanto sintéticos como presentes en la naturaleza. Es preferible que las aberturas de poros de los aluminosilicatos cristalinos tengan un diámetro de la sección transversal de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 unidades angstrom. Entre los aluminosilicatos cristalinos preferibles que son adecuados, 20 están las formas hidrogenadas y/o polivalentes de la faujasita y mordenita. Es especialmente preferible la forma hidrogenada de la mordenita.

25 La concentración de aluminosilicato cristalino en la matriz de alúmina es preferiblemente menor que aproximadamente 20% en peso, calculado sobre la



alúmina, aunque en algunos casos pueden ser también adecuadas las concentraciones mayores. El límite inferior de concentración de aluminosilicato es preferiblemente 0,5% en peso. Se prefieren especialmente las concentraciones de aluminosilicato de aproximadamente 10% en peso o menos. La concentración preferible de metal del grupo VIII depende en gran medida del metal. Cuando se emplean metales del grupo del platino, tal como platino, la concentración en el catalizador es preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5% en peso, mientras que en el caso de metales no nobles, tal como níquel, la concentración preferible está comprendida entre aproximadamente 1 y tanto como 40% en peso. El contenido de halógeno en el catalizador es menos crítico, dado que el aluminosilicato cristalino proporciona un tipo similar de actividad catalítica. El cloro es el halógeno preferido, y puede estar presente en el catalizador en concentraciones de hasta tanto como 3,0% en peso, aunque se prefieren los valores menores, de 0,2 a aproximadamente 1,0% en peso. Se ha de observar que por variación adecuada del tipo de aluminosilicato cristalino, de su estado de valencia y de su concentración en la matriz de alúmina, se puede eliminar sustancialmente la necesidad de cualquier halógeno como ingrediente catalítico.

Los hidrocarburos pueden ser convertidos según el procedimiento de la presente invención usando procedimientos en lecho fluidizado, o fluidizado-fijo, o procedimientos del tipo suspensoide, en lecho móvil o discontinuo. Sin embargo, son preferibles los procedimientos



5 en lecho, primordialmente debido a que las operaciones de este tipo minimizan las pérdidas por atrición del catalizador, relativamente caro. Un método de lecho fijo para utilizar el procedimiento comprende precalentar gas rico en hidrógeno, y material de carga hidrocarbonado, hasta la temperatura de conversión, y hacerlos pasar, en mezcla con un compuesto que contenga azufre, a través de una pluralidad de zonas de reacción sustancialmente adiabáticas, que contengan un catalizador del tipo aquí descrito.

10 El compuesto que contiene azufre se puede añadir continua o intermitentemente. El compuesto que contiene azufre se puede añadir a la zona de reacción en la entrada del catalizador, en un punto aguas abajo de la entrada a la reacción, o bien, cuando se usan varios reactores, puede ser introducido en el primer reactor o en uno o más de

15 los otros reactores. Los hidrocarburos producidos son recuperados, y un gas rico en hidrógeno es separado y recirculado a la zona de reacción. Está dentro del ámbito de la invención la introducción del compuesto que contiene azufre en este gas de recirculación rico en hidrógeno, o en una corriente de hidrógeno de reposición procedente de una fuente exterior.

20

25 Usualmente, la forma más conveniente de añadir el compuesto que contiene azufre a la zona de conversión consiste en mezclarlo con el material de carga hidrocarbonado que se introduce en ella. Otro método consiste en añadirlo a la zona de conversión, independientemente del material de carga, pero al mismo tiempo que se está haciendo reaccionar el hidrocarburo, como se ha mencionado antes.

30

31-8-67

La temperatura a que se efectúa el pre-

342324



5        sente procedimiento puede variar algo, dependiendo de la  
composición exacta del catalizador empleado, de la na-  
turalaleza del material de carga y de las horas acumuladas  
de uso del catalizador. Sin embargo, las temperaturas  
adecuadas para el procedimiento de la presente invención  
están comprendidas entre aproximadamente 427 y aproxima-  
damente 593°C.

10       Las presiones adecuadas para su uso en  
el procedimiento de la presente invención están compren-  
didas entre aproximadamente 13,6 y aproximadamente 47,6  
atm manom., produciendo resultados perfeccionados el in-  
tervalo de aproximadamente 20,4 a aproximadamente 44,2  
atm manom.

15       Análogamente, una velocidad espacial  
horaria de líquido de aproximadamente 0,5 a aproxima-  
damente 5, y una relación molar entre hidrógeno y aceite  
de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, son adecuadas  
para su uso en la presente invención.

20       Se ha de recordar que la selección exac-  
ta del conjunto concreto de todas las variables de este  
procedimiento depende, al menos en parte, de las carac-  
terísticas físicas y/o químicas del material de carga que  
se esté sometiendo al presente procedimiento, y, como  
tales, han de ser determinadas individualmente para cada  
25       tipo concreto de corriente de entrada.

30       Los siguientes ejemplos se presentan  
para ilustrar más el procedimiento de la presente inven-  
ción, y para indicar los beneficios que se pueden conse-  
guir por utilización del mismo, y no se pretende limitar  
con ellos el amplio ámbito general de la invención.



### Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra que hay un significativo problema de formación de depósitos carbonosos asociado con el uso de catalizadores de reformación del tipo para GLP, del tipo aquí expuesto, en relación a la formación de depósitos carbonosos observada para un catalizador de reformación de gran calidad, bajo las mismas condiciones.

Un aluminio metálico de gran pureza fué digerido en ácido clorhídrico, para producir un sol que tenía una relación en peso Al/Cl aproximadamente igual a 1,40, y una densidad relativa igual a 1,4030 a 15,6°C. Dos litros de este sol fueron mezclados con 150,6 cc de ácido clorhídrico concentrado, y la densidad relativa de la solución resultante fué ajustada con agua hasta un valor de 1,3450. En este punto, la relación Al/Cl era 1,15. Luego se envejeció esta solución durante 3 días.

Después se preparó una solución acuosa que contenía 28% en peso de hexametiléntetramina (HMT), y dos porciones de 700 cc de esta solución de HMT fueron añadidas a dos porciones de 700 cc de sol de aluminio. Las soluciones resultantes son designadas como A y B. Se añadieron a la solución A, y se dispersaron íntimamente en ella, aproximadamente 10 g de la forma hidrogenada de mordenita, en forma de polvo fino. De la misma forma, se añadieron a la solución B 20 g de la forma hidrogenada de mordenita.

Se analizó la mordenita usada, y se halló que tenía la siguiente composición: 11,6% en peso



de  $Al_2O_3$ , 87,7% en peso de  $SiO_2$ , 0,21% en peso de Na , y de 0,01 a 0,04% en peso de Ca.

Las soluciones resultantes fueron llevadas por separado a través de un cabezal vibratorio de goteo, y gotearon en forma de partículas discretas a un aceite formador, mantenido a 95°C. La velocidad de vibración y el flujo volumétrico de sol de alúmina se fijaron de manera que se produjesen partículas esféricas acabadas de aproximadamente 1,6 mm de diámetro. Las partículas goteadas fueron envejecidas luego en aceite, a 95°C, durante 21 horas, y luego fueron separadas del aceite y envejecidas en una solución de  $NH_3$  al 2%, a 95°C, durante 3 horas. Las partículas esféricas envejecidas fueron lavadas luego con agua a 95°C durante 4 horas, para separar las sales de neutralización. Después, las partículas fueron secadas en horno y calcinadas a 600°C. durante 4 horas.

Se pusieron aproximadamente 350 cc de cada tipo de partículas resultantes, en recipientes independientes. Se añadió a cada recipiente una solución de impregnación que contenía ácido cloroplatínico y ácido clorhídrico, y la mezcla resultante fué calentada hasta que se evaporó toda la solución. Luego se oxidaron las partículas resultantes, produciendo un producto acabado que tenía un contenido de platino del 0,75% en peso y un contenido de cloruro del 0,75% en peso. Las partículas resultantes de la solución A son designadas como catalizador A, y las partículas resultantes de la solución B son designadas como catalizador B, en la discusión subsiguiente. Se ha de observar que el catalizador A con-



tenía aproximadamente 5% en peso de alúmina de mordenita, y el catalizador B contenía aproximadamente 10%, calculado sobre la misma base. Luego se pre-redujo y pre-sulfuró el catalizador B, con el resultado de que se incorporó en él 0,12% en peso de azufre.

Se preparó un tercer catalizador, exactamente de la misma forma que antes, salvo en que no se incluyó la mordenita, y este catalizador contenía 0,90% en peso de cloruro, y aproximadamente 0,75% en peso de platino. Este catalizador es designado como catalizador C en la discusión subsiguiente, y es representativo de un catalizador de reformación de gran calidad.

Los catalizadores A, B y C fueron sometidos después, por separado, a un ensayo idéntico de evaluación de altas exigencias. Este ensayo consistió en cargar en un reactor isoterma calentado mediante bloques, durante el mismo período de tiempo para cada catalizador, una nafta ligera que tenía un punto de ebullición inicial igual a 124°C y un punto de ebullición final igual a 193°C, una densidad relativa igual a 0,7416 a 20°C, un contenido de parafinas igual al 81% en vol., un contenido de naftenos igual al 16% en vol., y un contenido de aromáticos igual al 3% en vol. Este reactor formaba parte de una instalación en la que también se incluía una zona de separación a alta presión, una columna de fraccionamiento desbutanizadora, un compresor de gas del separador de recirculación, una bomba de carga, y equipo diverso. En esta instalación se hicieron pasar la carga y una corriente de recirculación de hidrógeno a través del reactor, hasta una zona de separación en la que se separó una fase gaseosa de una fase



líquida. Una porción de esta fase gaseosa fué recirculada luego a la zona del reactor, para suministrarla hidrógeno, y otra porción fué recuperada como exceso de gas de recirculación. La fase líquida de la zona de separación fué introducida en una columna desbutanizadora, y se recuperó una fracción de cabeza junto con la fracción de cola de más de C<sub>5</sub>.

Las condiciones mantenidas en cada una de las experiencias fueron una VEHL igual a 2,0, una presión de 34 atm manom., una temperatura de aproximadamente 482°C, y una relación molar entre hidrógeno y aceite aproximadamente igual a 10. Los resultados de esta serie de experiencias se indican en la tabla 1.

Tabla 1.- Resultados de experiencias de comparación de catalizadores

<u>Catalizador</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Gas de recirculación en exceso, m <sup>3</sup> N/litro	0,026	0,027	0,173
% en moles de H <sub>2</sub> en el gas de recirculación en exceso	56,4	50,1	73,6
Gas de cabeza del desbutanizador, m <sup>3</sup> N/litro	0,166	0,176	0,081
% en moles de C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub> en el gas del desbutanizador	75,5	73,2	71,9
Indice de octano	96,9	97,9	96,9
% en vol. de cambio del rendimiento de C <sub>5</sub> *	51,8	50,3	67,4
% en peso de carbono depositado	1,70	2,31	0,49
% en peso de GLP producto	39,8	40,6	20,3



Por la tabla -1 se pueden hacer las siguientes observaciones:

5 A. La incorporación de mordenita en el catalizador hizo que se redujesen drásticamente el gas de recirculación en exceso y su pureza. De hecho, fué justamente suficiente para mantener a duras penas la presión en la instalación. Esta reducción del gas de recirculación en exceso, desde aproximadamente 0,173 hasta aproximadamente 0,027 m<sup>3</sup>N/litro, es una clara manifestación del sustancial problema de equilibrio de hidrógeno que fué discutido en detalle anteriormente.

10 B. Los resultados se invirtieron en el gas del desbutanizador, ya que aumentó por un factor aproximadamente igual a 2 para el catalizador de reformación para GLP (es decir, catalizador A y B). Esto puso claramente en evidencia la sustancial capacidad de producción de GLP de este tipo de catalizador.

15 C. El rendimiento de reformado (es decir, rendimiento de C<sub>5</sub>+), como era de esperar, se redujo acusadamente con los catalizadores para GLP.

20 E. La deposición carbonosa aumentó por un factor de 3 a 5, como era de esperar por la anterior discusión.

25 Por tanto, este ejemplo resalta la significativa ventaja de este tipo de catalizador con mordenita para hacer máximo el rendimiento de GLP. También ilustra claramente los problemas concomitantes de equilibrio de hidrógeno y velocidad de formación de depósitos carbonosos.

30

31-8-67

342324



## Ejemplo 2

Este ejemplo puso en evidencia la tendencia a la inestabilidad en la producción de hidrógeno, que se observa cuando se hace trabajar durante periodos significativos un catalizador de reformación para GLP.

Se fabricó, exactamente de la misma forma establecida en el ejemplo 1, un catalizador de reformación para GLP que contenía aproximadamente 4,6% en peso de forma hidrogenada de mordenita, calculado sobre la alúmina. El catalizador acabado contenía también 0,83% en peso de platino, 0,76% en peso de cloruro y 0,11% en peso de azufre.

Un reactor calentado mediante bloques fué cargado con 100 cc del catalizador, y luego se cargó en el reactor una nafta ligera de Kuwait que tenía un punto de ebullición inicial igual a 78°C y un punto de ebullición final igual a 183°C, una densidad relativa igual a 0,7313 a 20°C, un contenido de parafinas del 75% en vol., un contenido de naftenos del 16,0% en vol., y un contenido de aromáticos del 9,0% en vol.

El esquema de flujo de la instalación fué exactamente igual al esquematizado en el ejemplo 1. Se hizo trabajar la instalación hasta que el catalizador había sido expuesto a aproximadamente 3 litros de carga por gramo de catalizador, punto en el que se interrumpió la experiencia debido a la desactivación del catalizador y disminución de la producción de hidrógeno.

Las condiciones de funcionamiento eran: una VEHL igual a 2,0, una presión de 40,8 atm manom.



una relación entre gas y aceite igual a 6,0. La temperatura fué ajustada continuamente durante la experiencia, para hacer un reformado que tenía un índice de octano, sistema clear research, igual a 95,0.

5

La producción de hidrógeno durante la experiencia ascendió, por término medio, a 0,036 m<sup>3</sup>N/litro, con un pico de aproximadamente 0,038 m<sup>3</sup>N/litro a los 2,1 litros/g. Sin embargo, la producción de hidrógeno disminuía rápidamente al final: había disminuído desde un máximo de aproximadamente 0,038 m<sup>3</sup>N/litro hasta aproximadamente 0,033 m<sup>3</sup>N/litro al terminar la experiencia.

10

La velocidad de desactivación de la temperatura fué muy importante, e hizo que la experiencia abortase a aproximadamente 535°C.

15

Después de la experiencia se recuperó el catalizador y fué analizado para determinar el contenido de carbono. Se halló aproximadamente 12,9% en peso de carbono.

20

Por tanto, esta experiencia pone en evidencia el importante problema de producción de hidrógeno e inestabilidad de temperatura, que acompaña a la acumulación de depósitos carbonosos en el catalizador de reformación para GLP.

### Ejemplo 3

25

Este ejemplo muestra el sustancial perfeccionamiento asociado con la presente invención, según se aplica a la reformación del tipo de GLP, especialmente dado que se presta a resolver los problemas de equilibrio de hidrógeno y formación de depósitos carbonosos, que son particularmente agudos para los catalizadores de re-

30

31-8-67



formación de GLP.

El catalizador empleado en este ejemplo  
fué manufacturado según el método establecido en el ejem-  
plo 1, de tal forma que tenía la siguiente composición,  
5 basada en el peso del catalizador total: 10% de forma H de  
mordenita, 0,75% de cloro combinado y 0,60% de platino.  
El catalizador fué también pre-reducido y pre-sulfurado,  
antes de ser usado en las experiencias aquí presenta-  
das. Ello se hizo con una porción del anterior cata-  
10 lizador, llamada en lo sucesivo catalizador D, con el re-  
sultado de que se compuso con él 0,50% en peso de azufre,  
Otra porción de este catalizador, llamada catalizador E en  
la discusión siguiente, fué pre-sulfurada con el resultado  
de que se compuso con él 0,08% en peso de azufre.

15 Se hizo una experiencia con cada uno  
de los catalizadores anteriores, en una instalación que  
tenía un esquema de flujo idéntico al otro esquematizado  
en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron a  
la línea de recirculación unos lavadores con gran área  
20 superficial, para controlar con mayor facilidad la ve-  
locidad de inyección de azufre en la zona de conversión.

Se hizo funcionar la instalación a las  
siguientes condiciones: VEHL igual a 1,5, relación mo-  
lar entre gas de recirculación y aceite igual a 8,0, y  
25 presión de la instalación igual a 40,8 atm manom. La tem-  
peratura del reactor fué ajustada para producir aproxi-  
madamente 0,0015 m<sup>3</sup>N. de gas de recirculación en exceso  
por hora. Esta última condición fué exigida por el deseo  
de mantener la producción de hidrógeno durante las expe-  
riencias.

30

31-8-67



La carga de la instalación fué una nafta ligera de Kuwait que tenía un punto de ebullición inicial igual a 78°C y un punto de ebullición final igual a 183°C, una densidad relativa igual a 0,7313 a 20°C, un contenido de parafinas del 75% en vol., un contenido de naftenos del 16,0% en vol., y un contenido de aromáticos del 9,0% en vol. A la porción de la carga que se usó durante la evaluación del catalizador D, se añadieron 300 ppm de azufre en forma de terc-butilmercaptano.

Los resultados de un periodo similar de 12 horas de ensayo, para cada catalizador, se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Tabla 2.- Resultados de la investigación de azufre

	<u>Catalizador D</u>	<u>Catalizador E</u>
ppm de azufre en la alimentación	300	0
Indice de octano	102,2	103,3
% en peso de H <sub>2</sub> producido	0,13	0,10
% en peso de GLP producido	46,3	42,7
% en peso de C <sub>5</sub> +	45,1	49,3
Temperatura del reactor, °C	515	526
ppm en vol. de S en el gas separado de recirculación en exceso	71	42
H <sub>2</sub> , m <sup>3</sup> N/litro	0,010	0,008
Gas de recirculación en exceso, m <sup>3</sup> N/litro	0,018	0,011
Gas del desbutanizador, m <sup>3</sup> N/litro	0,295	0,184



Estos resultados indican que la temperatura de la instalación aumentó al disminuir el nivel de azufre en la alimentación, cuando se hizo trabajar la planta de forma que permaneciese en equilibrio de hidrógeno. Además, la reposición de hidrógeno fué significativamente mayor para la experiencia con azufre. Además, el total de gas de recirculación en exceso también aumento en el caso de la adición de azufre. Lo que es más importante, se reforzó también la producción de GLP. Se ha de observar que la experiencia con catalizador E no estaba completamente exenta de azufre, debido al hecho de que siguió a la experiencia con azufre, y, a pesar de los extraordinarios esfuerzos que se hicieron para limpiar, quedaban aún cantidades significativas de azufre atrapadas en la instalación. En consecuencia, sería de esperar que una experiencia completamente desprovista de azufre presentaría aún mayor contraste con la experiencia con azufre.

La experiencia con catalizador D se continuó durante un total de 116 horas, punto en el que se interrumpió la experiencia. El análisis de carbono en el catalizador gastado mostró un nivel de deposición de carbono del 3,16% en peso. En acusado contraste con este resultado, la experiencia con catalizador E fué interrumpida al cabo de 52 horas, y su nivel de carbono era ya del 4,02% en peso. Dado que la primera experiencia fué dos veces más larga que esta última experiencia, esta composición indica una reducción sorprendentemente acusada de la velocidad de deposición carbonosa, en el procedimiento de la presente invención.

342324



Por tanto, este ejemplo pone de manifiesto los beneficios de la mayor producción de hidrógeno, que proporciona una operación con equilibrio de hidrógeno, menor temperatura y menor velocidad de formación de depósitos carbonosos, que son características extraordinarias de la presente invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 27 de junio de 1966, bajo el nº 560.805, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento mejorado para la producción de un reformado de alto índice de octano y gran rendimiento de hidrocarburos normalmente gaseosos que tienen tres o cuatro átomos de carbono, a partir de un material de carga hidrocarbonado, donde dicho material de carga e hidrógeno son puestos en contacto en una zona de reformación, con un compuesto catalítico que contiene un aluminosilicato cristalino finamente dividido, suspendido en una matriz de alúmina y que tiene al menos un componente catalítico activo compuesto con él, estando caracterizado dicho perfeccionamiento por efectuar dicho contacto en presencia de aproximadamente 10 a aproximada-

30  
31-8-67



mente 5.000 partes de azufre por millón de partes en peso de dicho material de carga.

5 2.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1, caracterizado además porque al menos uno de los componentes catalíticos es elegido de los metales del grupo VIII, y compuestos de ellos.

10 3.- Un procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque al menos uno de los componentes catalíticos es platino, y está presente en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 5,0% en peso.

15 4.- Un procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque al menos uno de los componentes catalíticos es un halógeno elegido de entre cloro y fluor, y está presente en concentración comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 2,0% en peso.

20 5.- Un procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el aluminosilicato cristalino es mor-denita.

25 6.- Un procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el contacto con dicho material de carga se efectúa a una velocidad espacial horaria de líquido comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5,0, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 427 y aproximadamente 593°C, a presión comprendida entre aproximadamente 13,6 y aproximadamente 47,6 atm manom.,



y con una relación molar entre hidrógeno y aceite comprendida entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 20:1.

5                   7.- Un procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque al menos una porción del azufre es añadida a la zona de reformación en forma de un compuesto de azufre reducible, en mezcla con el material de carga.

10                   8.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 7, caracterizado además porque el compuesto de azufre reducible es terc-butilmercaptano.

15                   9.- Un procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque al menos una porción del azufre es añadida a la zona de reformación en forma de un compuesto de azufre reducible en mezcla con el hidrógeno.

                  10.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 9, caracterizado además porque el compuesto de azufre reducible es sulfuro de hidrógeno.

20                   11.- Un procedimiento mejorado para la producción de un reformado de alto índice de octano.

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

342324



Esta Memoria consta de treinta y cuatro  
hojas escritas a máquina por una sola cara. 6 SEP. 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzabara  
For. Pides

342324

31-8-67

fb.