

2 SE

342325

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: " PROCEDIMIENTO DE REFORMACION CATALITICA MEJORADO "  
(Clase Internacional C10g)

---

2 SEP



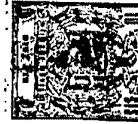
La presente invención se refiere a un procedimiento estable para el reformado catalítico de materiales de alimentación de hidrocarburos que hierven esencialmente dentro del intervalo de la gasolina. Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la transformación de materiales de alimentación que tienen bajo contenido en compuestos aromáticos, y número de octano correspondientemente bajo, en productos que tienen un contenido sustancialmente más alto de compuestos aromáticos y un alto número de octano. La concepción de la presente invención fué facilitada por el descubrimiento de que el medio ambiente asociado a las operaciones de reformado convencionales puede ser modificado y controlado de tal manera que pueden ser sustancialmente inhibidas una serie de reacciones de degradación no deseadas, con el correspondiente aumento de eficacia, efectividad, rendimiento y estabilidad de la operación de reformado. Además, esta inhibición permite poner en práctica un procedimiento de reformado con un grado de severidad que hasta ahora se ha considerado comercialmente impracticable; y, además, se mejora aún más la selectividad de la operación de reformado porque se evitan los esotéricos cambios estructurales catalíticos, de los que se ha comprobado que son consecuencias inevitables de la operación de un procedimiento de reformado en un medio ambiente no controlado. Como se explicará detalladamente más adelante, los componentes del medio ambiente catalítico cuyas concentraciones se ha comprobado que son críticas son el sulfuro de hidrógeno y el agua. Por lo tanto, la presente invención, esencialmente, implica el control de la concen-

342325



tración de sulfuro de hidrógeno y agua que se encuentran en un medio ambiente de reformado catalítico, con el fin de minimizar los efectos adversos de las reacciones de degradación, con un simultáneo aumento en rendimiento, estabilidad del procedimiento, y selectividad para las reacciones de aumento de calidad asociadas a los procedimientos de reformado.

Es bien sabido en la técnica que los requerimientos de un procedimiento óptimo para transformar materiales de bajo octano en materiales de alto octano, con pérdidas mínimas en forma de productos no deseables, implica un medio ambiente catalítico especialmente diseñado y adecuado para favorecer las reacciones de mejora del material que conducen a parafinas y naftenos, que son los componentes de las gasolinas y haftas que tienen el más alto potencial de aumento del número de octano. Para las parafinas, las reacciones de mejora del material son: isomerización, deshidrogenación a olefinas, deshidrociclación a compuestos aromáticos, y craqueado hidrogenante a parafinas de inferior peso molecular. De todas éstas, la reacción de deshidrociclación produce el máximo aumento en el número de octano, y, por consiguiente, es la preferida. Para los naftenos, las reacciones de perfeccionamiento o mejora del material principales comprenden la deshidrogenación y la isomerización en anillo de los naftenos a compuestos aromáticos; pero el aumento en el índice de octano no es tan espectacular en este caso como en el de la deshidrociclación de las parafinas, ya que el número de octano teórico sin mezcla de la mayoría de los naftenos es ya elevado (en el intervalo de 65 a 80). Por consiguiente, las



operaciones de reformado catalítico tienden a proporcionar una desificación o distribución óptima de las reacciones antes mencionadas, empleando generalmente para este fin un compuesto catalítico de usos múltiples que tiene al menos un componente de deshidrogenación metálico y un componente de acción ácida (esto es, un componente que favorece las reacciones catalizadas por ácidos).

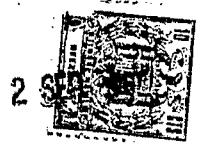
No obstante, no ha de suponerse que el conseguir y controlar esta distribución óptima de las reacciones de mejora del material no tiene problemas. Como sucede con cualquier grupo complejo de mecanismos de reacción, tienen lugar reacciones secundarias competidoras que complican las operaciones reales de este procedimiento de reformado, y producen efectos no deseables sobre la estabilidad del catalizador y sobre la pureza y rendimiento del producto. Son ejemplos de estas reacciones secundarias: la desmetilación de hidrocarburos para producir metano, la abertura del anillo de los naftenos para producir hidrocarburos de cadena recta de bajo octano, craqueado hidrogenante excesivo para formar gases ligeros, condensación de compuestos aromáticos y otros componentes para formar depósitos carbonosos sobre el catalizador, y polimerización, catalizada por ácidos, de olefinas y otros componentes muy reactivos, para producir reaccionantes de alto peso molecular, que pueden sufrir una deshidrogenación posterior, y contribuyen así a la formación de los depósitos carbonosos sobre el catalizador. Un reformado acertado requiere hacer mínimos los efectos de estos factores perturbadores. Añade un factor más de complejidad a este problema la interdependencia entre el conjunto de



reacciones deseadas y el conjunto de reacciones no deseadas, de tal modo que la selección de las condiciones apropiadas para minimizar un efecto tiene usualmente un efecto notable sobre el conjunto de reacciones deseadas.

5                    Para ilustrar esta interdependencia, se considerará la reacción de desmetilación. Se cree que está catalizada por el componente metálico de deshidrogenación del catalizador, que es de fundamental importancia para catalizar la deshidrogenación de naftenos, que es una reacción deseable. Por lo tanto, ha de conseguirse un equilibrio entre el efecto deseado y el efecto no deseado, o, alternativamente, ha de encontrarse un modo de inhibir la reacción no deseada. El procedimiento de la presente invención elige esta última solución, y proporciona un medio -  
10                    ambiente catalítico que inhibe la desmetilación, así como otras reacciones no deseables, por medio de la acción del azufre sobre los puntos de hidrogenación del catalizador.

15                    Otro ejemplo más de esta interdependencia es la reacción de craqueado hidrogenante, que se define como la interacción de un hidrocarburo con el hidrógeno, que da -  
20                    como resultado la rotura de un enlace carbono-carbono. Como se ha indicado anteriormente, se desea algo de craqueado hidrogenante, ya que produce hidrocarburos de inferior punto de ebullición, que tiene superiores números de octano e inferiores densidades que los hidrocarburos originales; pero no se desea el craqueado hidrogenante de los -  
25                    constituyentes de inferior punto de ebullición (es decir,  $C_6$  a  $C_8$ ), ya que al menos uno de los productos es un butano o un hidrocarburo más ligero, que tienen una utilidad  
30                    mínima. Es este craqueado de los constituyentes de inferior



2 31

punto de ebullición el que se denomina "craqueado hidrogenante excesivo", y ha de ser evitado. El procedimiento de la presente invención controla el grado y la clase de craqueado hidrogenante controlando cuidadosamente los componentes de efecto ácido presentes en el medio ambiente catalítico, y por medio de una aplicación controlada del conocido principio de la acción de masas. La aplicación de este principio se deriva del hecho de que la reacción de craqueado hidrogenante consume hidrógeno, y, por lo tanto, ajustando la concentración de hidrógeno presente (o sea, en moles por volumen unitario) en el medio ambiente de reacción, esta reacción puede ser controlada. En la presente invención se consigue este control trabajando a presiones parciales de hidrógeno que, en la técnica anterior, se consideró que no eran practicables a causa de los efectos adversos de la baja presión en otras reacciones, como se explicará más adelante en la Memoria.

Ha de subrayarse que en el reformado tradicional son también muy deseadas las presiones parciales de hidrógeno bajas, porque las dos principales reacciones de mejora que aumentan la producción de líquidos, que son la deshidrociclación de parafinas y la deshidrogenación de naftenos, son productoras netas de hidrógeno, y por lo tanto son favorecidas por presiones parciales inferiores de hidrógeno.

El principal obstáculo hasta ahora al trabajo con baja presión ha sido la aceleración, a bajas presiones, de las reacciones antes mencionadas, que impurifican el catalizador, de condensación y polimerización, que se -

26.8.67



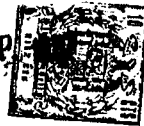
5 cree que son las reacciones principales implicadas en la  
acumulación de depósitos carbonosos sobre el catalizador,  
y en la consiguiente degradación de la actividad del cata-  
lizador. Se cree que esta formación de carbono implica,  
en parte, que ciertos hidrocarburos aromáticos son adsorbi-  
dos sobre la superficie del catalizador de reformado, par-  
ticularmente en los puntos de deshidrogenación y aromati-  
zación, e impiden el contacto entre estos puntos catalíti-  
camente activos y los materiales que están siendo trata-  
dos. Además, los materiales aromáticos y olefínicos, en  
10 presencia de un catalizador ácido, sufren reacciones del  
tipo de condensación y polimerización, se depositan sobre  
el catalizador, y sufren una posterior deshidrogenación  
hasta que se forman depósitos carbonosos. Las bajas pre-  
15 siones favorecen estas reacciones de impurificación del  
catalizador, como se muestra más adelante en un ejemplo  
específico. Aunque no está completamente aclarado, se -  
cree actualmente que este favorecimiento se debe al aumen-  
to en la probabilidad de colisiones entre iones carbonio  
20 resultantes de las reacciones de craqueado y las moléculas  
de hidrocarburos, que producen nuevos iones carbonio de  
peso molecular superior. Este aumento en la probabilidad  
es causado por la relativa escasez de átomos de hidrógeno  
(debida a la baja presión parcial de hidrógeno) que, a -  
25 las presiones superiores usadas convencionalmente, "conge-  
la" la reacción eliminando el ión carbonio. Además, una ba-  
ja presión parcial de hidrógeno, como suprime el craqueado  
hidrogenante, tiende a permitir que los precursores de es-  
tas reacciones secundarias no deseadas se depositan sobre  
30 el catalizador, mientras que ordinariamente la elevada -

26.8.67



actividad de craqueado del catalizador tendería a mantener al catalizador relativamente libre de estos materiales precursores de depósitos carbonosos. En cualquier caso, este aumento en la impurificación a bajas presiones da -  
5 como resultado una disminución en la actividad del catalizador, con la consecuencia de que es necesario compensar esta desactivación. Usualmente, el método para compensarla implica aumentar la temperatura de reacción. No obstante, esto tiende, a su vez, a favorecer el craqueado hidrogenante en mayor grado que las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclación. Por consiguiente, tiene lugar mayores pérdidas en forma de gases ligeros, y aumenta el consumo de hidrógeno y disminuye el rendimiento. Además, la velocidad de impurificación del catalizador aumenta -  
10 exponencialmente a medida que aumenta la temperatura. Es evidente, por lo tanto, que el elevar la temperatura de reacción no es una forma muy satisfactoria de compensar la desactivación del catalizador.

Se ha descubierto ahora que las reacciones asociadas a la impurificación del catalizador de reformado -  
20 pueden ser inhibidas por medio de una selección singular o única del medio ambiente catalítico. Así, no sólo es posible, sino altamente deseable, trabajar a presiones sustancialmente inferiores a las que actualmente son practicable  
25 ticables comercialmente. La presente invención, como será explicado más adelante con detalle, implica la combinación de cantidades seleccionadas de sulfuro de hidrógeno en el medio ambiente de reacción con la exclusión sustancialmente completa de agua del medio ambiente de reacción. Esta  
30 combinación de condiciones para el medio ambiente de reac



5. ción inhibe la formación de depósitos carbonosos en todas las condiciones de trabajo del reformado. Se pone en evidencia de un modomás notable por el hecho de que se hace máxima la producción de  $C_5+$  a bajas presiones parciales de hidrógeno, caso en que, como se ha indicado anteriormente, ha existido un problema sustancial de impurificación del catalizador.

10. Ha de resaltarse en este punto que es sabido - que una reducción en la presión parcial de hidrógeno tendería a favorecer las reacciones de mejora deseadas; pero, en la técnica, siempre se ha comprobado que esto es comercialmente impracticable e inconveniente, a causa, como se ha explicado anteriormente, de la mayor velocidad de formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador, con el simultáneo descenso en la calidad del producto y el consiguiente requerimiento de una mayor temperatura para compensar ésto. Por lo tanto, no es el simple reconocimiento de que es deseable trabajar a bajas presiones de hidrógeno lo que constituye la esencia de la presente invención; sino, más significativamente, el conseguir un trabajo razonablemente estable en estas condiciones. Y es ésta estabilidad, que puede ser medida en términos de - estabilidad de la temperatura de reacción, la que es una característica esencial de la invención, como será demostrado en los ejemplos anexos a la misma.

25. Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un mecanismo para inhibir la formación de depósitos carbonosos sobre un catalizador de reformado durante una operación de reformado. Un objeto relacionado con éste es proporcionar un procedimiento de reformado

30  
26.8.67



de alta actividad que hace máximas las producciones de  $C_5^+$ , que es estable a una presión manométrica de desde aproximadamente 3,4 hasta aproximadamente 24,8 atmósferas, mientras se trata una gasolina de amplio intervalo de ebullición o una fracción seleccionada de la misma. Un objeto corolario es proporcionar un procedimiento de reformado muy activo, estable y selectivo que proporcione relaciones de alto rendimiento-número de octano a baja presión, y que puede trabajar sin necesidad de una regeneración frecuente.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento de reformado catalítico perfeccionado, en el que un material de alimentación de hidrocarburos es puesto en contacto, a temperatura y presión elevada y en una zona de reformado, con un gas que contiene hidrógeno y con un compuesto catalítico que comprende un componente metálico del grupo del platino y un componente de óxido inorgánico refractario, caracterizándose dicho perfeccionamiento por efectuar dicho contacto en un medio ambiente esencialmente desprovisto de agua, y en presencia de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 3000 partes en peso de azufre por millón de partes en peso de dicho material de alimentación.

Preferiblemente, la operación de reformado se lleva a cabo a una presión en el intervalo de desde 3,4 hasta 24,8 atmósferas.

Según otras características preferidas de la presente invención, el material de alimentación es uno que hierve en el intervalo de la gasolina y que contiene menos de aproximadamente 5 partes por millón en peso de



compuestos que contienen oxígeno, calculado en forma de agua equivalente; el compuesto catalítico contiene un componente de halógeno combinado, y las condiciones de reformado incluyen una temperatura en el intervalo de -  
5 aproximadamente 454°C a aproximadamente 566°C, una velocidad espacial horaria de líquido de desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 5,0, una relación molar de hidrógeno a material de alimentación de desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 12, y una presión de desde  
10 aproximadamente 5,1 hasta aproximadamente 20,4 atmósferas.

Como se ha indicado anteriormente, hay una fuerte evidencia de que la degradación de actividad observada en los catalizadores de reformado es causada fundamentalmente por la acumulación de depósitos carbonosos sobre el catalizador, depósitos que resguardan de los reaccionantes los puntos reactivos del catalizador. Se ha descubierto ahora que la presencia de cantidades controladas de azufre en el medio ambiente de reacción, preferiblemente en  
15 forma de sulfuro de hidrógeno, retrasa sustancialmente la formación de estos depósitos carbonosos. Se cree que el sulfuro de hidrógeno es adsorbido por los puntos de platino del catalizador, compitiendo así para alcanzar dichos puntos con las sustancias precursoras de coque, hasta que  
20 aparece una situación de equilibrio dinámico entre el sulfuro de hidrógeno adsorbido y el sulfuro de hidrógeno libre en el medio ambiente catalítico. Se cree también que esta adsorción dinámica de sulfuro de hidrógeno tiende a "barrer" las sustancias precursoras de coque del catalizador, a causa de la mayor afinidad del sulfuro de hidró-

25  
30  
26.8.67



geno para los puntos activos, y a causa del efecto dilu-  
yente del sulfuro de hidrógeno que se concentra en la su-  
perficie del catalizador. Además, no parece que la presen-  
cia de sulfuro de hidrógeno en concentración controlada  
5 afecte sustancialmente a la actividad de deshidrogenación  
de estos puntos del platino. También se ha descubierto  
ahora que sólo la presencia de sulfuro de hidrógeno no  
es adecuada. Además, el medio ambiente catalítico ha de  
estar sustancialmente desprovisto de agua o de compuestos  
10 que producen agua en las condiciones que se mantienen en  
la zona de reformado. Este requerimiento de la exclusión  
de agua está justificado por dos observaciones. La prime-  
ra es que la presencia de incluso pequeñas cantidades de  
agua a bajas presiones parciales de hidrógeno tiende a  
15 favorecer un craqueado hidrogenante excesivo, con la co-  
rrespondiente mayor producción de iones carbonio, que,  
como se ha explicado anteriormente, son precursores de  
las reacciones de formación de depósitos carbonosos. La  
segunda es que la presencia de agua y sulfuro de hidróge-  
20 no en el medio ambiente de reacción tiende a favorecer -  
el desarrollo de cristalitos metálicos no deseados, que  
reduce el número de puntos metálicos disponibles asocia-  
dos con el catalizador, y, por consiguiente, a desactivar  
el catalizador para las reacciones de mejora principales  
26 de interés, ya que se cree que éstas están controladas -  
por los puntos metálicos. En resumen, por lo tanto, la  
presente invención tuvo su origen en el descubrimiento de  
que la presencia de concentraciones controladas de sulfu-  
ro de hidrógeno, juntamente con la exclusión de agua, re-  
30 duce sustancialmente la velocidad de desactivación obser-



vada de los catalizadores de reformado que contienen plata  
tino, y que este efecto beneficioso se pone de manifiesto  
notablemente a bajas presiones parciales de hidrógeno.

Es conveniente definir varias de las expresio-  
5 nes y frases utilizadas en la presente Memoria descrip-  
tiva. La expresión "intervalo de ebullición de la gasoli  
na" se emplea en relación con una mezcla de hidrocarburos  
que hierve en un intervalo que tiene un límite superior  
de aproximadamente 204°C a aproximadamente 219°C. La ex-  
10 presión "nafta" se refiere a una fracción seleccionada  
de un destilado de intervalo de ebullición de la gasolina,  
y generalmente tiene un punto inicial de ebullición de -  
desde aproximadamente 66°C hasta aproximadamente 121°C,  
y un punto final de ebullición en el intervalo de aproxi  
15 madamente 177°C a aproximadamente 232°C. La expresión -  
"fracción o destilado de hidrocarburo" se refiere a una  
parte de un crudo de petróleo, de una mezcla de hidrocar-  
buros, de un destilado de alquitrán de hulla, o de un -  
aceite de pizarras, que hierve dentro de un intervalo -  
20 dado de temperaturas. La expresión "en presencia de azu-  
fre" se refiere a la situación en la que el azufre, pre-  
sente generalmente en forma de sulfuro de hidrógeno, se  
encuentra en mezcla íntima con los reaccionantes en la  
zona de reformado, y la cantidad total de azufre dada se  
25 refiere a la cantidad total de azufre equivalente en los  
compuestos que contienen azufre que penetran en la zona  
de reformado desde cualquier fuente. Las concentraciones  
de azufre dadas en la Memoria se calculan como partes en  
peso de azufre por millón de partes en peso de material  
30 de alimentación (ppm), y se dan con respecto a azufre -

26.8.67



5 elemental, aún cuando el azufre esté presente en forma de un compuesto. La expresión "sustancialmente desprovisto de agua", se refiere a la situación en la que el total de agua y compuestos que producen agua que entran en la zona de reformado procedentes de cualquier fuente es inferior a 20 ppm en peso, basadas en el material de alimentación de hidrocarburos, calculadas como peso equivalente de agua, y preferiblemente sustancialmente menos de esta proporción. La expresión "compuesto que contiene azufre reducible" se refiera un compuesto que produce sulfuro de hidrógeno en las condiciones que predominan en la zona de reformado y que no contiene oxígeno. La expresión "selectividad", cuando se aplica a una operación de reformado, se refiere a la capacidad del procedimiento para favorecer reacciones mejoradoras del número de octano y para inhibir reacciones no deseadas. La expresión "actividad", cuando se aplica a una operación de reformado, se refiere a la capacidad del procedimiento para dar un producto de la calidad requerida, medida por el número de octano. La expresión "estabilidad", cuando es aplicada a un procedimiento de reformado, se refiere a la velocidad de cambio de los parámetros de operación asociados al procedimiento. Por ejemplo, una medida corriente de la estabilidad es la velocidad de cambio de la temperatura del dispositivo de reacción que se requiere para mantener una calidad dada en producto final; cuanto más pequeña es la velocidad de variación más estable es el procedimiento. La expresión "componente metálico del grupo del platino" comprende todos los miembros del grupo VIII de la Tabla Periódica que tienen un peso atómico mayor de

10

15

20

25

30



100, así como los compuestos y mezclas de cualquiera de ellos. La "velocidad espacial horaria de líquido" se define como el volumen del líquido de referencia que circula sobre el lecho de catalizador por hora, dividido -  
5 por el volumen de catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción.

Los materiales hidrocarbonados que pueden ser convertidos según el procedimiento de la presente invención comprenden las fracciones de hidrocarburos que contienen naftenos y parafinas. Los materiales preferidos son los que constan esencialmente de naftenos y parafinas, aunque en algunos casos puede haber también presentes compuestos aromáticos y/o olefinas. Esta clase preferida incluye las gasolinas de destilación directa, gasolinas naturales, y similares. Por otro lado, frecuentemente es ventajoso introducir gasolinas craqueadas térmica o catalíticamente, o fracciones de las mismas de superior intervalo de ebullición, en el procedimiento de reformado de la presente invención. Pueden utilizarse también mezclas de gasolina de destilación directa o gasolina craqueada. El material de alimentación de gasolina puede ser una gasolina de amplio intervalo de ebullición que tiene un punto inicial de ebullición de desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 38°C, y un punto final de ebullición en el intervalo de desde aproximadamente 169°C a -  
15 219°C, o puede ser una fracción seleccionada de la misma, que usualmente será una fracción de superior intervalo de ebullición, a la que se denomina comúnmente nafta pesada. Es también posible introducir en el procedimiento de  
20 la presente invención hidrocarburos puros o mezclas de -  
25

26.8.67

342325



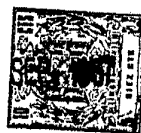
hidrocarburos, usualmente parafinas o naftenos, que se desea convertir en compuestos aromáticos. Como se demostrará por medio de un ejemplo específico, el procedimiento es particularmente aplicable a la conversión de parafinas acíclicas en compuestos aromáticos. Ha de indicarse también que el procedimiento de la presente invención no depende, en cuanto a su eficacia, de la presencia de una concentración especificada de naftenos en el material que se introduce en el procedimiento, aunque estos compuestos, cuando están presentes, son fácilmente convertidos en los compuestos aromáticos correspondientes. Esta capacidad para ciclar parafinas acíclicas por deshidrogenación con rendimientos aceptables y en condiciones estables constituye una singular ventaja de la presente invención.

Ventajosamente, el material de alimentación suministrado al procedimiento de la presente invención es controlado cuidadosamente con respecto a concentraciones de compuestos que contienen azufre y que contienen oxígeno presentes inicialmente. En general se prefiere que la concentración de azufre sea reducida a menos de 10 ppm. calculadas en forma de azufre. No ha de considerarse que esto excluye la posibilidad de que la concentración de compuestos que contienen azufre que ya se encuentran en el material de alimentación pueda ser cuidadosamente ajustada para proporcionar la proporción requerida de azufre al medio ambiente de reacción. No obstante, este último método es difícil de controlar, y, por consiguiente, no se prefiere. En cualquier caso, se prefiere que la concentración total de agua y de compuestos que producen agua -



5 sea reducida a al menos 10 ppm., calculadas en forma de  
agua equivalente, y, más preferiblemente, a sustancial-  
mente menos de ésto. Estas restricciones son doblemente  
significativas en una realización preferida de la presen-  
te invención, en la que hidrógeno gaseoso contenido en  
el efluente procedente de la zona de reformado es separa-  
do de los demás constituyentes en una zona de separación  
de alta presión y es reciclado a la zona de reformado,  
porque el agua y el sulfuro de hidrógeno son también re-  
ciclados con el gas rico en hidrógeno. Por consiguiente,  
pequeñas cantidades de estos materiales en la corriente  
de entrada o alimentación pueden, si el procedimiento no  
es controlado cuidadosamente, conducir a grados de equi-  
librio sustanciales en la corriente de recicló. Más ade-  
lante se expondrán los métodos para controlar la concen-  
tración de estos constituyentes.

En general, por tanto, se prefiere reducir pri-  
mero la concentración de azufre y oxígeno del material de  
alimentación a valores muy bajos, y después inyectar una  
cantidad controlada de compuesto que produce sulfuro de  
hidrógeno. Puede ser utilizado cualquier compuesto que -  
contiene azufre reducible, que no contiene oxígeno, y que  
se convierte en sulfuro de hidrógeno por reacción con hi-  
drógeno en las condiciones de la zona de reformado. Esta  
clase incluye: mercaptanos alifáticos tales como el etil  
mercaptano, propil mercaptanos y butil terciario mercapta-  
no; mercaptanos aromáticos tales como el tiofenol y deri-  
vados; mercaptanos de cicloalcano tales como el ciclohexil  
mercaptano; sulfuros alifáticos tales como el sulfuro de  
etilo; sulfuros aromáticos tales como el sulfuro de fenilo;



disulfuros alifáticos tales como el disulfuro de butilo terciario; disulfuros aromáticos tales como el disulfuro de fenilo; ditionoácidos; tioaldehídos; tiocetonas, y compuestos heterocíclicos de azufre tales como los tiofenos y tiofanos. Además, pueden utilizarse, si se desea, azufre libre o sulfuro de hidrógeno. Usualmente, el aditivo preferido es un mercaptano, tal como el mercaptano de butilo terciario, por razones de coste y conveniencia.

La concentración de azufre equivalente que hay presente en la zona de reformado es una función más bien compleja de la proporción de sulfuro de hidrógeno que es reciclada en el gas rico en hidrógeno, de la composición del material de alimentación, de la concentración de sulfuro de hidrógeno en la corriente de producto, de la actividad del catalizador, y de las condiciones del procedimiento de reformado. Considerando todos estos factores, la proporción total de sulfuro de hidrógeno y de compuestos de azufre reducible que entra en la zona de reformado procedente de todas las fuentes, ha de estar, en términos de azufre equivalente, en el intervalo de desde - aproximadamente 10 ppm. hasta aproximadamente 3000 ppm, y preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 15 ppm hasta aproximadamente 2000 ppm en peso, con respecto al material de alimentación. En otra realización preferida, en la que una parte sustancial del gas de hidrógeno del efluente procedente de la zona de reformado es reciclada a la zona de reformado sin tratamiento adicional, en el material de alimentación estará contenido un compuesto de azufre reducible en una proporción que varía entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 1000 -



ppm en peso de azufre equivalente.

5 Como se ha indicado anteriormente, en el procedimiento de la presente invención se emplea un catalizador que contiene un componente metálico del grupo del platino. Aunque se prefiere el platino, el catalizador puede contener otros metales del grupo del platino, tales como paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. El componente metálico del grupo del platino puede encontrarse, en el compuesto catalítico final, en forma de halogenuro, sulfuro o sub-sulfuro. Se comprende que los componentes metálicos no son de efecto exactamente equivalente. Generalmente, la cantidad de componente metálico mezclado con el catalizador es pequeña comparada con las cantidades de los demás componentes combinados con él. El platino y/o paladio por ejemplo, u otros metales del grupo del platino, comprenden generalmente desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 3,0% en peso del catalizador total, calculado sobre una base elemental, y usualmente desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2,0% en peso.

20 Cualquiera que sea el componente metálico, generalmente está mezclado con un óxido inorgánico refractario, tal como alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de torio, óxido de titanio u óxido de estroncio, y mezclas de dos o más, incluyendo sílice-alúmina, alúmina-óxido de boro, ó sílice-alúmina-óxido de zirconio, etc. Se comprenderá que los óxidos inorgánicos refractarios expuestos anteriormente sólo -  
25 ilustrativos, y no limitativos, del procedimiento de la invención. Se entiende también que estos óxidos inorgánicos refractarios pueden ser fabricados por cualquier método

30  
26.8.67



do adecuado, incluyendo métodos de fabricación por separado, sucesivos o de coprecipitación, o pueden ser sustancias naturales, tales como las arcillas, o minerales que pueden o no ser purificados o activados con un tratamiento especial. El óxido inorgánico refractario preferido - para su empleo en el procedimiento de la presente invención comprende alúmina, bien en mezcla con cualquiera de los óxidos refractarios antes mencionados, o como único componente del material refractario seleccionado para actuar como soporte de los componentes metálicos catalíticamente activos. La expresión "alúmina" quiere decir óxido de aluminio poroso en todos los estados de oxidación y en todos los estados de hidratación, así como hidróxido de aluminio. La alúmina puede ser preparada sintéticamente o ser natural, y puede ser de tipo cristalino o de gel. Cualquiera que sea el tipo de alúmina empleado, puede ser activada antes de su empleo por medio de uno o más tratamientos, incluyendo el secado, calcinación o tratamiento con vapor de agua. Puede encontrarse en una forma conocida como alúmina activada, alúmina activada del comercio, alúmina porosa o gel de alúmina. Las varias formas de la alúmina son conocidas por muchos nombres de fábricas y nombres comunes, y se consideran incluidas todas estas formas.

La alúmina puede ser preparada añadiendo un reactivo alcalino adecuado, tal como el hidróxido de amonio, a una sal de aluminio tal como el cloruro de aluminio o nitrato de aluminio, en una cantidad suficiente para formar hidróxido de aluminio que, al ser secado, es convertido en alúmina. La alúmina puede ser transformada en

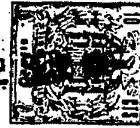


cualquier forma deseada, tal como esferas, píldoras, extruídos, polvo o gránulos. Una forma preferida de la alúmina es la esfera, y pueden ser fabricadas esferas de alúmina adecuadas por cualquiera de los métodos conocidos.

5 La alúmina secada es calcinada inicialmente a una temperatura de desde aproximadamente 454°C hasta aproximadamente 566°C, durante un período de al menos aproximadamente una hora, y después a una temperatura elevada de desde aproximadamente 593°C hasta aproximadamente 760°C, y durante  
 10 un tiempo suficiente para disminuir el contenido de materias volátiles de la alúmina calcinada hasta una concentración inferior a aproximadamente 2,0% en peso.

Un catalizador preferido para el procedimiento de la presente invención contiene también halógeno combinado. Este halógeno combinado puede ser o bien flúor, cloro, bromo o yodo, o sus mezclas. El flúor y el cloro son preferidos a causa de sus superiores características de mezclado o composición y de su fácil disponibilidad.  
 15 El halógeno puede ser añadido al material de soporte calcinado de cualquier manera adecuada, de tal modo que de lugar a un compuesto final que contiene aproximadamente 0,1% a aproximadamente 1,5%, y preferiblemente aproximadamente 0,4% a aproximadamente 0,9% en peso de halógeno, calculado como elemento.  
 20

25 El componente del grupo del platino también puede ser incorporado en el compuesto catalítico de cualquier forma adecuada; por ejemplo por impregnación o por coprecipitación con un compuesto apropiado del grupo del platino, tal como el ácido cloroplatínico, cianuro de platino, hidróxido de platino, sulfato de platino, sulfuro  
 30



de paladio o cloruro de paladio. El platino es el componente preferido, y generalmente se añade al material de soporte mezclando conjuntamente éste último con una disolución acuosa de ácido cloroplatínico. Después de la impregnación, el material compuesto es secado, y usualmente es sometido a una calcinación a alta temperatura, o a una oxidación. De modo similar, sobre el compuesto resultante puede llevarse a cabo, si se desea, un tratamiento adicional, tal como de reducción y/o sulfuración.

Los hidrocarburos pueden ser reformados según el procedimiento de la invención utilizando procedimientos de los tipos de lecho fluidizado, de lecho fluidizado-fijo, de suspensoides, o de lecho móvil. No obstante, se prefiere utilizar procedimientos de lecho fijo, fundamentalmente porque las operaciones de este tipo tienden a minimizar las pérdidas por desgaste del catalizador relativamente caro. Un método de lecho fijo comprende precalentar un gas rico en hidrógeno y un material de alimentación de hidrocarburos hasta la temperatura de conversión, y hacerlos pasar, en mezcla con un componente que contiene azufre reducible, a través de varias zonas de reacción sustancialmente adiabática que contienen un catalizador del tipo explicado en la Memoria. El componente que contiene azufre puede ser añadido continuamente o de modo intermitente. El componente que contiene azufre puede ser añadido a la zona de reacción en la entrada al catalizador; puede ser añadido en un punto situado aguas abajo con respecto a la entrada a la zona de reacción, ó, cuando se utilizan varios dispositivos de reacción, puede ser introducido en el primer dispositivo de reacción o



en cualquier otro de los dispositivos de reacción; o puede ser introducido en varios de los dispositivos de reacción, o en varios puntos en la misma zona de reacción.

5 Los hidrocarburos reformados son recuperados, y un gas rico en hidrógeno es separado y reciclado a la zona de reacción. Está incluido en el alcance de esta invención introducir el componente que contiene azufre en este gas de reciclo rico en hidrógeno. O bien, en los procedimientos en los que el gas rico en hidrógeno es introducido

10 a partir de una fuente extraña, está incluido en el alcance de esta invención introducir el componente que contiene azufre en esta corriente de gas rico en hidrógeno. Otro tipo de procedimiento de lecho fijo que es particularmente adecuado para ciertos tipos de operaciones comprende hacer pasar el material de alimentación de hidrocarburos, juntamente con hidrógeno y la cantidad requerida de componente que contiene azufre, a través de tubos que contienen el catalizador. También en este caso el producto reformado es recuperado, y el hidrógeno es separado o reciclado a la zona de reacción.

15

20

Usualmente, el modo más conveniente de añadir el componente que contiene azufre a la zona de reformado es mezclarlo con el material de alimentación de hidrocarburo que la atraviesa. Otro método es añadirlo a la zona

25 de reformado independientemente del material de alimentación, pero al mismo tiempo el hidrocarburo está siendo reformado, como se ha dicho anteriormente en la Memoria. Otro método más es añadirlo al gas rico en hidrógeno que entra en la zona de reacción.

30

Está incluido en el alcance de la presente in-

28.8.67

- 23 -

342325



vención el purificar el gas de recicló rico en hidrógeno, con el fin de separar sustancialmente todo el sulfuro de hidrógeno y el agua presentes. Después sería inyectada - en la zona de reacción, por cualquiera de los métodos anteriormente enumerados, la cantidad requerida de compuesto de azufre reducible. La ventaja de este recurso es el obviar el complicado problema de controlar la corriente de recicló para impedir la formación de cantidades excesivas de sulfuro de hidrógeno y particularmente de agua.

5

10 Los mecanismos adecuados para conseguir ésto incluyen hacer pasar el gas de recicló sobre sodio de elevada área superficial, alúminosilicatos, tamices moleculares, alúmina, gel de sílice o resinas cambiadoras de iones, y la extracción por disolventes con un disolvente orgánico tal como

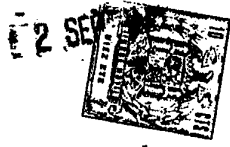
15 el dietileno glicol o la dietanolamina. Ha de indicarse también que es posible poner en práctica la presente invención utilizando hidrógeno de un solo uso con la cantidad deseada de compuesto de azufre reducible, añadido de cualquiera de las maneras anteriormente indicadas. No obstante,

20 la economía de este procedimiento le hacen mucho menos deseable que en el caso en que al menos es reciclada una parte del gas de hidrógeno del efluente procedente de la zona de reformado.

Como se indicó anteriormente, se consigue una

25 operación estable utilizando el procedimiento de la presente invención a presiones preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 3,4 hasta aproximadamente 24,8 atmósferas, y más ventajosamente a desde aproximadamente 5,1 hasta aproximadamente 204 atmósferas. La elección exacta de la presión de trabajo dentro de estos in-

30



5 intervalos se hace fundamentalmente en función de las características del material de alimentación particular - que está siendo tratado. Por ejemplo, ha sido conseguida una operación estable para una nafta ligera de Kuwait a 6,8 atmósferas, como se mostrará en los ejemplos.

10 La temperatura requerida en la zona de reforma do es generalmente inferior a la requerida en una operación similar convencional a alta presión. Hasta ahora, cuando se requería un alto octano, la práctica era trabajar a superiores temperaturas con el fin de producir más craqueado hidrogenante de las parafinas, y concentrar así los compuestos aromáticos disponibles en la corriente de producto. En el procedimiento de la presente invención - se emplea una temperatura adecuada en el intervalo de -  
 15 desde aproximadamente 427°C hasta aproximadamente 593°C, y preferiblemente desde aproximadamente 454°C hasta aproximadamente 566°C.

20 El procedimiento de la presente invención se hace trabajar adecuadamente a una velocidad espacial horaria de líquido en el intervalo de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 15,0, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 5,0. Además, la proporción de gas rico en hidrógeno introducida juntamente con la corriente de hidrocarburos es deseablemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente  
 25 20 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo, y preferiblemente desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente - 12 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo.

30 Una característica extraordinaria del procedimiento de la presente invención es la poca frecuencia -

28.8.67

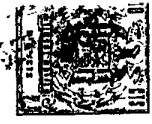
342325



con que ha de ser regenerado el catalizador. Hasta ahora, las operaciones a baja presión han requerido grandes instalaciones de regeneración si el catalizador asociado había de utilizarse durante un período económico de tiempo. El procedimiento de la presente invención, como consigue buena estabilidad a baja presión con el consiguiente bajo índice de impurificación del catalizador, puede montarse sin instalaciones caras de regeneración, tales como dispositivos de reacción de lecho oscilante, consiguiendo así grandes ahorros en la inversión inicial. Un incentivo más para evitar la regeneración frecuente es el peligro sustancial de inyectar pequeñas cantidades de agua en el sistema, por la operación de regeneración, a causa de un purgado ineficaz o ineficiente después de que la operación de oxidación del ciclo de regeneración ha finalizado. Como se indicó anteriormente, la presencia de incluso cantidades pequeñas de agua en el sistema puede poner en peligro la estabilidad del procedimiento de la presente invención. Por consiguiente, han de tomarse severas precauciones para asegurarse de que el sistema está sustancialmente desprovisto de agua después de las poco frecuentes operaciones de regeneración.

Ha de entenderse que la selección de los conjuntos particulares de las variables de trabajo de este procedimiento dependen al menos parcialmente de las características físicas y/o químicas del material de alimentación que se somete a tratamiento.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar - adicionalmente el procedimiento de la presente invención, y las ventajas que se desprenden de la misma, y no se pre



tende limitar el alcance de las reivindicaciones anexas.

EJEMPLO I

5 En este ejemplo se muestra el efecto de la reducción de presión en el tratamiento de una nafta ligera de Kuwait utilizando un catalizador de reformado convencional.

10 El catalizador fué preparado utilizando esferas de alúmina de 1,6 mm. que contenían 0,90% en peso de cloruro combinado. Las esferas fueron mezcladas íntimamente con una cantidad suficiente de una disolución acuosa de ácido cloroplatínico, en una proporción que da 0,75% en peso de platino, calculado como elemento. Las esferas impregnadas fueron secadas después, y posteriormente sometidas a una oxidación a alta temperatura. El compuesto  
15 fué sometido después a un tratamiento de reducción a alta temperatura en una atmósfera de hidrógeno. Este tratamiento de reducción fué seguido por un tratamiento de sulfuración a alta temperatura, que implicaba someter el compuesto catalítico a una atmósfera que contiene sulfuro de  
20 hidrógeno. El compuesto catalítico resultante contenía - 0,75% en peso de platino, 0,90% en peso de cloruro calculado como elemento, y aproximadamente 0,01% en peso de - azufre, calculado como elemento.

25 El material de alimentación de este ejemplo era nafta ligera de Kuwait especialmente preparada que tenía la composición que se muestra en la Tabla I.

342325



TABLA I - NAFTA LIGERA DE KUWAIT

	Peso específico a 20°C	0,7238
	Destilación ASTM de 100 ml, °C	
	Punto inicial de ebullición	80
	5%	86
5	10%	90
	30%	95
	50%	103
	70%	112
	90%	122
	95%	126
	Punto final de ebullición	135
	Azufre, partes por millón (ppm)	1,6
	Nitrógeno, ppm.	0,79
10	Agua, ppm.	menos de 2
	Número de octano F-1 neto o sin mezcla	50,4
	Número de octano F-1 + 3 cc de plomo te	
	traetilo/gas	73,8
	% en volumen de parafinas	74,0
	% en volumen de naftenos	19,0
	% en volumen de comp. aromáticos	7,0

15 El material de alimentación fué después sometido a una serie de ensayos de actividad-estabilidad que comprendían hacer pasar el material sobre una carga de nueva aportación de 100 cc. del catalizador antes mencionado, a una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1,5 y una relación de hidrógeno de 12 moles de gas total de reciclaje por mol de material de alimentación de hidrocarburo. El período de ensayo fué de seis días. El octano que se pretendía era de 100 F-1 neto (sin tetraetil plomo), y la temperatura fué ajustada constantemente durante los ensayos para satisfacer este requerimiento de producción.

20 Los ensayos fueron realizados en una instalación de reformado en la que se empleaba una única zona de reformado, una zona de separación y una columna desbutanizadora. El efluente procedente de la zona de reformado se -



hizo pasar a la zona de separación, mantenida a la misma presión que en la zona de reformado, pero a una temperatura de 13°C. Una parte del efluente gaseoso procedente de la zona de separación fué reciclada a la zona de reformado, para suministrar el hidrógeno necesario y para mantener en ella la presión; el efluente gaseoso en exceso procedente de la zona de separación fué recuperado separadamente. El efluente líquido procedente de la zona de separación fué hecho pasar a una columna desbutanizadora, en la que fueron separadas las fracciones ligeras (es decir, los hidrocarburos en el intervalo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>). El producto de C<sub>5</sub>+ procedente del desbutanizador fué recogido y analizado separadamente.

El objeto de la serie de ensayos era estudiar la importancia de reducir la presión, manteniendo al mismo tiempo esencialmente constantes las variables del procedimiento anteriormente citadas. En la Tabla II se dan resultados seleccionados de esta serie de ensayos.

TABLA II- RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS DE VARIACION DE PRESION

Presión manométrica de la instalación, atmósferas	Temp. °C	Relación de gas DOH/TOT	Rendimiento en C <sub>5</sub> +, % en vol.	% de H <sub>2</sub> en el recicló	% de comp. aromaticos en el producto (basado en el material de alimentación)
20,4	537	0,176	66,9	74,6	45,4
13,6	533	0,108	70,5	80,3	48,4
10,2	531	0,078	72,3	81,4	50,7
6,8	529	0,053	73,2	82,6	50,3

En esta tabla se muestran los resultados que se obtuvieron al final del cuarto día, para cada uno de los -

2 SEP.



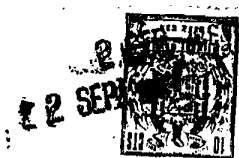
ensayos. Con el fin de comprender estos datos, las definiciones de las expresiones empleadas en la Tabla II son las siguientes:

5 A. La relación de gas DOH/TOT es la relación -  
del volumen de gas de cabeza de la columna desbutanizado-  
ra al del gas total (gas del separador en exceso + gas -  
del desbutanizador) producido en la unidad. Es una indi-  
cación de la producción relativa de productos ligeros no  
deseados de la reacción, especialmente cuando se examinan  
10 conjuntamente con los datos de pureza del hidrógeno de -  
reciclo, y en esta medida es una indicación de la estabi-  
lidad relativa del catalizador, ya que la inestabilidad  
del catalizador va acompañada de un aumento en el craquea-  
do hidrogenante excesivo no deseado, que da gases lige-  
15 ros.

B. Rendimiento, en % en volumen, de  $C_5+$  es el  
tanto por ciento en volumen del material de alimentación  
original introducido que sale de la parte inferior de la  
columna desbutanizadora, y es generalmente el parámetro  
20 de más interés económico.

C. El % de  $H_2$  en el reciclo es el tanto por -  
ciento molar de gas de hidrógeno en la corriente de reci-  
clo alrededor de la zona de reformado.

D. El % en volumen de compuestos aromáticos es  
25 el volumen de compuestos aromáticos producidos, expresado  
como tanto por ciento del volumen total del material de  
alimentación. Como el contenido en compuestos aromáticos  
es el componente principal en la función del número de oc-  
tano, indica aproximadamente la selectividad del procedi-  
30 miento para las reacciones de aumento del número de octano



antes mencionadas.

Por lo tanto, de la Tabla II puede deducirse - que una reducción en la presión del procedimiento hace - que tenga lugar lo siguiente:

5 A. A medida que se redujo la presión disminuyó la relación de gas DOH/TOT y aumentó la pureza de la corriente de hidrógeno de reciclado, lo que indica que hubo una sustancial reducción en craqueado hidrogenante no deseado para formar gases ligeros.

10 B. La reducción de craqueado hidrogenante no deseado fué correspondida por un aumento en el rendimiento, en % en volumen de C<sub>5</sub>+.

15 C. La reducción de presión también hizo aumentar la pureza del hidrógeno que es reciclado, fundamentalmente a causa de la disminución en la producción de gases ligeros por el craqueado hidrogenante no deseado.

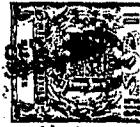
20 D. La reducción de craqueado hidrogenante no deseado fué acompañada de un aumento en las reacciones de mejora preferidas, como demuestran los datos del % en volumen de compuestos aromáticos.

25 Ha de indicarse también que la disminución de presión fué acompañada de una disminución significativa en la temperatura del dispositivo de reacción que hubo - que mantener al final de los cuatro días para alcanzar - el valor de octano pretendido. Dada la pronunciada dependencia de la reacción de craqueado hidrogenante en función de la temperatura, esto fué un factor adicional que tendió a minimizar el craqueado hidrogenante no deseado.

30 Siguiendo la anterior exposición, la consecución de estos notables resultados no estuvo desprovista de las

28.8.67

342325



correspondientes desventajas. Esto se ilustra en la Tabla III. Como puede deducirse de la Tabla, la reducción de presión va acompañado de un aumento de inestabilidad en la temperatura y en el rendimiento. Como se ha explicado anteriormente, esto se debe a la rápida disminución de la actividad del catalizador para la reacción de mejora que acompaña a esta reducción de presión, que se cree que es una función compleja de la mayor deposición de carbón sobre los puntos activos del catalizador.

TABLA III- DATOS DE ESTABILIDAD DE LA TEMPERATURA

Presión de la instalación	Elevamiento de temperatura, °C			Rendimiento, % en vol. de C <sub>5</sub> <sup>+</sup>		
	1er. día	6º día	Aumento de T	1er. día	6º día	Incremento de rend.
20,5	527	538	+ 11	68,5	65,9	-2,6
13,6	522	535	+ 13	71,7	69,2	-2,5
10,2	520	534	+ 14	74,6	70,4	-4,2
6,8	518	534	+ 16	77,4	72,4	-5,2

Así pues, estos datos ilustran el aumento muy sustancial de rendimiento en octano que puede conseguirse reduciendo la presión del dispositivo de reacción con el fin de suprimir el craqueado hidrogenante y favorecer la aromatización. Es también evidente que esto está compensado por el problema de estabilidad que ha de resolverse para aprovechar plenamente estas ventajas.

EJEMPLO II

En este ejemplo se muestran las ventajas conseguidas por el procedimiento de la invención con respecto a la reacción de deshidrociclación, que es la reacción con

342325



el mayor potencial de aumento del número de octano. Este potencial de aumento se pone de manifiesto por el hecho de que parafinas con un número de octano de 10 son convertidas en compuestos aromáticos con un número de octano medio con mezcla de 130.

5

Una muestra de nonano normal (99,7% de pureza) que contenía 0,4 ppm. de azufre y 6 a 7 ppm. de agua fué puesta en contacto con un catalizador que contenía 0,9% en peso del cloruro combinado y 0,75% en peso de platino, y que fué preparado según el método del Ejemplo I. El reformado fué llevado a cabo a una temperatura de 500°C durante un primer período de 6 horas, y a una temperatura de 520°C durante un segundo período de 6 horas; la presión fué mantenida en 6,8; la LHSV fué mantenida en 1,5; y la relación de moles de hidrógeno a moles de hidrocarburo se mantuvo en 7,5.

10

15

Los experimentos se hicieron en un procedimiento con un diagrama de flujo sustancialmente igual que el expuesto en el Ejemplo I, excepto que se añadieron purificadores de sodio de gran área superficial para secar el efluente del dispositivo de reacción de reformado y la corriente de reciclo de hidrógeno.

20

Se hicieron dos experimentos, cuyos resultados pertinentes se resumen en la Tabla IV.

25

TABLA IV- RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS CON NONANO

Experim. No	S añadido (ppm)	% en volumen de C <sub>5</sub> + de la carga	% en volumen de comp. aromáticos de la carga
1	0	72,4	59,3
2	73	73,1	53,2

342325



Como puede observarse en la Tabla, la adición de azufre en forma de mercaptano de butilo terciario, y la exclusión de sustancialmente toda el agua de la corriente de hidrógeno de reciclo, manteniendo iguales todas las demás variables, produjo un aumento de 0,7% en el rendimiento de  $C_5+$  en volumen, basado en el material de alimentación introducido, y un aumento de 3,9% en el contenido de aromáticos de la fracción del producto de  $C_5+$ . Estos resultados indican claramente un aumento sustancial en las reacciones de aromatización y una disminución en las reacciones de craqueado hidrogenante no selectivas.

No se determinaron los números de octano de los productos. No obstante, si los resultados se hubieran analizado con respecto al número de octano, la mejora asociada al procedimiento hubiera sido aún más espectacular. Esto es porque el número de octano varía, aproximadamente, directamente con el contenido de compuestos aromáticos del material producto. Sin embargo, las producciones de compuestos aromáticos muestran claramente el grado de aumento que ha de esperarse.

Además, ha de resaltarse que si los experimentos se hubieran hecho a número de octano constante (es decir, en este caso, a contenido de aromáticos esencialmente constante), se hubieran requerido inferiores temperaturas de reacción para producir resultados equivalentes.

### EJEMPLO III

Este ejemplo demuestra un aspecto perjudicial de la presencia de agua en el medio ambiente de reformado de la presente invención.



Una nafta de Kuwait de destilación directa, desulfurada, y con las propiedades que se muestran en la Tabla V, fué reformada sobre un catalizador de reformado con la misma composición, y preparado de la misma manera, que el catalizador del Ejemplo I. Las condiciones de tratamiento fueron: una presión manométrica de 6,8 atmósferas, una LHSV de 1,5, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo introducidos de 7,5. La temperatura de trabajo fué variada a través de los experimentos, con el fin de mantener un índice de octano del producto líquido desbutanizado de 100 F-1 neto.

El diagrama de flujo fué esencialmente el mismo que el expuesto en el Ejemplo I, excepto en que fueron añadidos purificadores de sodio de gran área superficial, para separar sustancialmente todo el sulfuro de hidrógeno y el agua de la corriente de hidrógeno de reciclo.

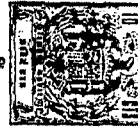
TABLA V- PROPIEDADES DE LA NAFTA LIGERA DE KUWAIT

Destilaciones ASTM con 100 ml., 20°C

	Punto inicial de ebullición	82
20	5%	90
	10%	92
	30%	96
	50%	101
	70%	106
	90%	118
	95%	124
	Punto final de ebullición	151
	Azufre, ppm.	0,2
	Nitrógeno, ppm.	0,1
25	Agua, ppm.	menos de 1
	Parafinas, % en volumen	76
	Olefinas, % en volumen	menos de 1
	Naftenos	18
	Aromáticos	6

El objeto de esta serie de ensayos era estudiar

**342325**



los efectos del agua (añadida al material de alimentación en forma de alcohol butílico terciario) en el reformado del material de alimentación de nafta en presencia de 10 ppm. de azufre (añadido al material de alimentación en forma de mercaptano de heptilo terciario). Los resultados de esta serie se muestran en la Tabla VI.

Los resultados se dan en la Tabla VI en términos de temperatura del dispositivo de reacción y% en volumen de  $C_5+$  en el material de alimentación (es decir, rendimiento de pentanos y más pesados) al final de las primeras 24 horas (indicadas como lectura del período inicial en la Tabla) y al final del ensayo de 144 horas. Los experimentos 1 y 2 fueron terminados prematuramente a causa de la excesiva desactivación, y, por consiguiente, los datos de estos experimentos se dan en términos de la lectura obtenida justamente antes de interrumpido el experimento. Los experimentos 4 y 5 se llevaron a cabo en condiciones similares, con la única excepción de que en el experimento 5 se añadieron al material de alimentación 2 ppm. de cloruro. El experimento 5 representa un experimento de control, que fué llevado a cabo de acuerdo con los requerimientos del procedimiento de la presente invención. Y el experimento 6 es un experimento de control adicional con el que se pretende ilustrar, por comparación con el experimento 5, que hay una mínima concentración de azufre que ha de ser añadido al material cargado con el fin de observar las mejoras asociadas a la presente invención.



..

TABLA VI- RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ADICION DE AGUA

Expe rim. Nº	H <sub>2</sub> O añadi da ppm.	S añadi do ppm.	Temp. inicial °C	Temp. final °C	ΔT	Rendi	Rendi	Δ de rendi miento	
						miento inicial de C <sub>5</sub> <sup>+</sup> , % en volu men	miento final de C <sub>5</sub> <sup>+</sup> , % en vo lumen		
5	1	500	10	516	>560	>44	68,5	<56,5	<-12,0
	2	250	10	517	>554	>37	65,5	<57,0	<-8,5
	3	100	10	512	543*	31	70,0	65,5*	-4,5
	4	100	10	510	547*	37	71,5	64,0*	-7,5
10	5	0	10	514	539	25	73,5*	69,0	-4,5
	6	0	2	514	542	28	70,4*	66,4	-4,0

\* - indica que los datos fueron extrapolados para normali  
zar con respecto al tiempo.

15 > - indica que la lectura real era sustancialmente mayor  
que la mostrada.

< - indica que la lectura real era sustancialmente menor  
que la mostrada.

20 Como puede deducirse de la Tabla, la presencia  
de agua en el medio ambiente catalítico es perjudicial -  
para el procedimiento, tanto con respecto a la estabili-  
dad de la temperatura como a la estabilidad del rendimien-  
to. Ha de observarse también que las magnitudes de los -  
rendimientos son significativamente inferiores para los  
25 experimentos con agua que para los experimentos sustan-  
cialmente desprovistos de agua (es decir los Experimentos  
5 y 6). Esto indica una producción excesiva de gases lige-  
ros a causa de un craqueado hidrogenante no deseado cuando

28.8.67



el agua está presente con sulfuro de hidrógeno en el medio ambiente catalítico. De modo similar, las diferencias de temperatura confirman la inestabilidad predicha de una operación de reformado en presencia de agua y sulfuro de hidrógeno.

Se deduce fácilmente de los datos del experimento 5 que la exclusión de agua del medio ambiente catalítico aumentó tanto la estabilidad de la temperatura como la estabilidad de rendimiento. Además, una comparación entre el experimento 5 y el experimento 6 muestra un cambio hacia arriba de la curva de rendimiento, correspondiente a la adición de 8 ppm. de azufre al material de alimentación, que es, desde luego, un resultado notable del empleo de la presente invención.

Además, en los experimentos 5 y 6 se midió el carbón depositado sobre el catalizador al final del período de ensayo, y se comprobó que era el 4,07% en peso para el catalizador utilizado en el experimento 5 y el 4,26% en peso para el del experimento 6. Esta diferencia de 0,19% producida por la concentración superior de azufre es una indicación de la tendencia general del procedimiento de la presente invención a disminuir la velocidad de formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.

#### Ejemplo IV

En este ejemplo se muestran los efectos de la variación de la cantidad de sulfuro de hidrógeno inyectado en la zona de reformado al poner en práctica la presente invención.

**342325**

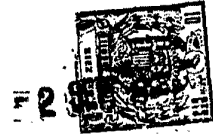
Para esta serie de experimentos, el material de alimentación, el diagrama de flujo y la composición del



catalizador se mantuvieron sustancialmente constantes, con el fin de estudiar los efectos de inyectar diferentes cantidades de azufre en el medio ambiente de reformado. El agua fué excluída cuidadosamente del material de alimentación, y se tomaron grandes precauciones para secar la instalación antes de empezar esta serie, con el fin de conseguir un medio ambiente esencialmente desprovisto de agua.

El material de alimentación, el diagrama de flujo, el parámetro de la operación, y la composición del catalizador eran idénticos a los anteriormente establecidos en el Ejemplo III, con la excepción de que en el experimento 6 el catalizador contenía solamente 0,60% en peso de cloruro. También la temperatura de trabajo fué variada a lo largo de todo el período de ensayo de 144 horas, para mantener un valor de octano en el producto líquido desbutanizado de 100 F-1 neto.

Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla VII. Estos resultados pueden correlacionarse con respecto a estabilidad de temperatura y estabilidad del rendimiento durante el período de interés. Ha de resaltar se que la estabilidad de la temperatura es el parámetro más importante en lo que se refiere a la vida del catalizador a causa del notable aumento en la velocidad de deposición de carbón a superiores temperaturas, como se explicó anteriormente. Como puede observarse en la Tabla, la diferencia de temperatura entre el final del primer período y el período final muestra una notable disminución a medida que es aumentada la concentración de sulfuro de hidrógeno en el medio ambiente catalítico. Ha de -



indicarse que puesto que el hidrógeno de reciclo es purificado hasta concentraciones muy bajas de sulfuro de hidrógeno, esencialmente todo el sulfuro de hidrógeno proviene del azufre añadido al material de alimentación.

5 (como se ha indicado anteriormente, no ha de ser siempre éste el caso).

De la Tabla VII puede determinarse también que el aumento de estabilidad de la temperatura de reacción es correspondido por un aumento en el rendimiento y por un aumento en la estabilidad del rendimiento. Cuando, por ejemplo, la concentración de azufre en el material de alimentación fué cambiada de 2 ppm a 120 ppm., la diferencia de temperatura a lo largo del período de tratamiento disminuyó de 26°C a 9°C, la diferencia de rendimiento disminuyó de -4,0 a -1,9, y, lo que es más significativo, el rendimiento aumentó aproximadamente 2 a 4 unidades de tanto por ciento, basadas en el volumen de material de alimentación introducido. Por tanto, estos datos demuestran claramente la mayor estabilidad asociada a la presente invención.

En la Tabla VII se muestra también otra característica ventajosa de la presente invención, que es la disminución en la velocidad de deposición de carbón a medida que aumenta la concentración de azufre en el material de alimentación. Como puede deducirse de la Tabla, el % en peso de carbón sobre el catalizador después del experimento de 144 horas disminuye constante y uniformemente a medida que se aumentó la concentración de azufre. A 2 ppm. de azufre, por ejemplo, el carbón era el 4,26% en peso del catalizador, y a 1200 ppm. de azufre el carbón había



descendido a 1,86%, demostrando así una característica -  
altamente ventajosa de la presente invención.

Se ha de indicar que la selección precisa de  
la concentración de azufre que ha de utilizarse en un -  
5 caso dado es una función de la composición del material  
de alimentación, del conjunto de los parámetros de opera-  
ción del sistema, y del número de octano deseado de la  
corriente de producto. Por tanto, ha de ser determinada  
para cada material de alimentación, dentro de los amplios  
10 límites que se dan anteriormente.

TABLA VII-RESULTADOS DE LA VARIACION EN LA CONCENTRA-  
CION DE S

	Expe- rim. Nº	S añadi- do ppm.	Temp. ini- cial °C	Temp. final °C	$\Delta T$	Rend. inicial <sup>a</sup> en C <sub>5</sub> + % en vo lumen.	Rend. final de C <sub>5</sub> + % en vo lumen.	$\Delta$ de ren- dimien- to.	% en peso - de carbón - sobre el - cataliza- dor.
15	1	2	514	540	26	70,4*	66,4	-4,0	4,26
	2	10	514	539	25	73,5*	69,0	-4,5	4,08
	3	50	515	542	27	73,5*	69,1	-4,4	4,23
	4	100	514	537	23	74,5*	70,2	-4,3	3,91
	5	300	513	527	14	70,8*	71,6	+0,8	2,47
20	6	600	516	527	11	73,6*	71,3	-2,3	2,20
	7	1200	513	522	9	73,0*	71,1	-1,9	1,86
	8	2400	506	516	10	71,0	69,0	-2,0	1,81

\*- indica que los datos fueron extrapolados para normali-  
zar con respecto al tiempo.

25 a - rendimiento basado en % en vol. de material de alimen-  
tación.

EJEMPLO V

342325

Una nafta pesada de Kuwait, de destilación di-



2 50

5  
recta y desulfurada, con un punto inicial de ebullición de 80°C, un punto final de ebullición de 173°C, un contenido de azufre de menos de 1 ppm, un contenido de nitrógeno de menos de 5 ppm., y un contenido de agua de 1 ppm, se introduce en una zona de reformado que contiene un catalizador que comprende alúmina, 0,75% en peso de platino, 0,90% en peso de cloruro, y 0,10% en peso de sulfuro combinado. El catalizador es fabricado según el método expuesto en el Ejemplo I.

10  
El procedimiento de reformado se mantiene a una presión de 10,2 atmósferas manométricas, una LHSV de 1,5, una relación de moles de hidrógeno a moles de hidrocarburo de 7,5, y la temperatura inicial del dispositivo de reacción era de 521°C.

15  
El diagrama de flujo es, esencialmente: hacer pasar el material de alimentación con un gas rico en hidrógeno, sobre el catalizador de reformado, a una zona de separación a alta presión, reciclar una parte del gas rico en hidrógeno desde la zona de separación a la zona de reformado, y desbutanizar el efluente líquido procedente de la zona de separación, para obtener un producto de alto octano. Antes de poner en funcionamiento la instalación, se seca hasta 10 ppm. de agua en el gas de reciclaje haciendo circular hidrógeno a través de un tamizamolecular secador a 27,2 atmósferas manométricas.

20

25

30  
Se añade mercaptano de butilo terciario al material de alimentación para mantener el sulfuro de hidrógeno total presente en la zona de reformado, tanto del material de alimentación como del gas de hidrógeno de reciclaje, en 1500 ppm con respecto al material de alimenta-

ción.



La temperatura del dispositivo de reacción se ajusta durante todo el experimento, para mantener la corriente de producto desbutanizado con un número de octano de 100 F-1 neto.

El procedimiento se lleva a cabo durante un período de tiempo prolongado con muy poco cambio en el grado de desactivación. Este grado es aproximadamente el mismo que el asociado al mismo material de alimentación y el procedimiento a una presión de 34 atmósferas manométricas, pero sin los controles del medio ambiente de la presente invención. Por consiguiente, con el procedimiento de la presente invención se encuentra una estabilidad similar a la observada a presiones mucho más altas; y, además, se encuentra una ganancia en rendimiento de producto desbutanizado de 6 a 7% con respecto a la que se tendría a 34 atmósferas manométricas para el mismo número de octano.

La presente solicitud, que corresponde a la - presentada en Estados Unidos de América, con fecha 27 de Junio de 1.966, bajo el número 560.903, 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 -

28.8.67

- 43 -

342325

2 SEP



Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento de reformación catalítica -  
mejorado, en el que una carga de hidrocarburos es puesta  
en contacto a temperatura y presión elevadas, y en una -  
zona de reformación, con un gas que contiene hidrógeno -  
y con un compuesto catalítico que comprende un componente  
metálico del grupo del platino y un componente de óxido  
inorgánico refractario, caracterizado por efectuar dicho  
10 contacto en un medio ambiente esencialmente desprovisto  
de agua, y en presencia de desde aproximadamente 10 hasta  
aproximadamente 3000 partes en peso de azufre por millón  
de partes en peso de dicho material de alimentación.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado además por poner en contacto el material -  
de alimentación con gas que contiene hidrógeno y el com-  
puesto catalítico a una presión manométrica en el inter-  
valo de desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente  
24,8 atmósferas.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
ó 2, caracterizado además porque dicho compuesto catalí-  
tico comprende alúmina, desde aproximadamente 0,01% hasta  
3,0% en peso de platino, y desde aproximadamente 0,1% has-  
ta aproximadamente 1,5% en peso de halógeno combinado.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 3,  
caracterizado además porque el compuesto catalítico con-  
tiene desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente -  
1,5% en peso de cloro combinado.

30 5.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el gas -

342325



material de alimentación de hidrocarburos contiene menos de 5 partes por millón, en peso de agua equivalente, de compuestos que contienen oxígeno, y desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 1000 partes por millón, en peso de azufre equivalente; de compuestos que contienen azufre.

5

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el material de alimentación de hidrocarburos hierve en el intervalo de ebullición de la gasolina.

10

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el material de alimentación de hidrocarburos es una nafta que hierve en el intervalo de aproximadamente 65°C hasta aproximadamente 232°C.

15

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado además porque una nafta ligera que tiene un punto final de ebullición de aproximadamente 149°C es puesta en contacto con el gas que contiene hidrógeno y el compuesto catalítico a una presión en el intervalo desde aproximadamente 5,1 a aproximadamente 8,5 atmósferas.

20

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque al menos una parte del azufre entra en dicha zona de reformación en dicho hidrógeno.

25

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado además porque al menos una parte del azufre es inyectado independientemente en dicha zona de reformación.

30

11.- Procedimiento de cualquiera de las reivin-



dicaciones 1 a 10, caracterizado además porque se suministra a la zona de reformación un compuesto que contiene azufre reducible, para proporcionar al menos una parte - de dicho azufre.

5 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado además porque al menos una parte del gas de hidrógeno contenido en el efluente de dicha zona de reformación es reciclado a dicha zona de reformación.

10 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado además porque el material de alimentación es puesto en contacto con el gas que contiene hidrógeno y el compuesto catalítico a una velocidad espacial horaria de líquido de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10, y a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 427°C hasta aproximadamente 593°C, y utilizando una relación molar de hidrógeno a material de alimentación de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15.

20 14.- Procedimiento de reformación catalítica - mejorado.

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

25 Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 2 SEP. 1967

P. A.

Alberto de Eizabara  
Por Poderes

342325