

P-36.427

Case 1184

345671

14 DIC. 1958

**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: "UN PROCEDIMIENTO PARA REFORMAR UN MATERIAL DE  
ALIMENTACION DE HIDROCARBUROS"  
(Clase Internacional G10g)



El objeto de la presente invención es un procedimiento perfeccionado para reformar un material de alimentación de hidrocarburos. De modo específico, la presente invención se refiere a un procedimiento para reformar un material de alimentación de hidrocarburos que muestra de modo consistente superior estabilidad de comportamiento, que se hace posible por el empleo de un catalizador compuesto que contiene cantidades controladas de hierro uniformemente disperso en un material de soporte de alúmina que tiene un componente de halógeno, un componente del grupo de platino, y un componente de azufre mezclado con él.

Es sabido que los requerimientos de un procedimiento óptimo para transformar materiales de bajo índice de octano en materiales de alto índice de octano, con pérdidas mínimas en forma de productos indeseables, implica un medio ambiente catalítico preparado especialmente, que está pensado para favorecer las reacciones de mejora de calidad, para las parafinas y naftenos, que son los componentes de la gasolina y las naftas más susceptibles de mejora del índice de octano. Para las parafinas, las reacciones de mejora son: isomerización, deshidrogenación a olefinas, deshidrociclación a compuestos aromáticos, y craqueamiento hidrogenante a parafinas de peso molecular inferior. De todas ellas, la reacción de deshidrociclación proporciona el mayor aumento en índice de octano, y, consiguientemente, es la preferida. Para los naftenos, las principales reacciones de mejora son la deshidrogenación y la isomerización en anillo de naftenos a compuestos aromáticos. Pero el aumento en el índice de octano no es en este caso tan importante como en el caso de la des-



hidrociclación de las parafinas, ya que el índice de octano "research" clear (sin plomo) de la mayoría de los naftenos está en el intervalo de 65 a 80. Por consiguiente, las operaciones de reformado catalítico están diseñadas para proporcionar una combinación óptima de las reacciones antes citadas, empleando generalmente con este fin un compuesto catalítico multifuncional que tiene al menos un componente de deshidrogenación metálico y un componente que actúa como ácido.

5

10 No obstante, la consecución y control de esta mezcla óptima de reacciones de mejora no carece de sus problemas. Estos problemas, como sucede siempre con cualquier conjunto complejo de mecanismos de reacción, aparecen como consecuencia del eterno problema de los fenómenos secundarios, tales como la formación de depósitos de carbono, pérdidas de rendimiento y disminución de actividad, que son producidos por miles de factores que complican las operaciones reales de este procedimiento de reformado.

15 Entre estos factores perturbadores, la gran mayoría son reacciones secundarias no deseadas. Son ejemplos de estas reacciones secundarias: la desmetilación de hidrocarburos para producir metano, apertura del anillo de los naftenos para dar hidrocarburos de cadena recta, craqueado hidrogenante excesivo para producir gases ligeros (es decir hidrocarburos de  $C_1$  a  $C_4$ ), condensación de compuestos aromáticos y otros componentes formando depósitos carbonosos sobre el catalizador, polimerización catalizada por ácidos de las olefinas y otros componentes altamente reactivos produciendo compuestos de altos pesos moleculares,

20

25

30 que pueden sufrir una deshidrogenación posterior y



contribuir así a los depósitos carbonosos sobre el catalizador, etc.

Estas reacciones secundarias contribuyen a la inestabilidad del procedimiento de diversos modos. En primer lugar, el rendimiento en pentano e hidrocarburos más pesados ( $C_5+$ ) es disminuído por la reacción de desmetilación y por una reacción de craqueado hidrogenante excesivo, ya que los productos de estas reacciones son producidos típicamente a costa de la fracción que produce  $C_5+$ . En segundo lugar, la desmetilación y el craqueado hidrogenante excesivo son fuertemente exotérmicos, y de este modo contribuyen a crear problemas de control de temperatura. En tercer lugar, la apertura del anillo de los hidrocarburos cíclicos sustituye un compuesto de índice de octano razonablemente alto por uno de índice inferior, añadiendo así una carga adicional al procedimiento para compensar estas pérdidas de índice de octano, por medio, principalmente, de la deshidrociclación, que finalmente conduce a superiores temperaturas de reacción para favorecer esta reacción. Finalmente, las reacciones formadoras de depósitos carbonosos no solamente forman estos depósitos a costa del rendimiento en  $C_5+$ ; sino que, lo que es más importante, causan inestabilidad en la temperatura, ya que estos depósitos se forman sobre los puntos activos de los catalizadores, bloqueando así los accesos de los reaccionantes a estos puntos activos. Por consiguiente, los puntos activos restantes tienen que trabajar de modo más severo al producir la reacción deseada de mejora, y esto requiere temperaturas correspondientemente más altas, que en general favorecen también un craqueado hidrogenante adicio-



nal, con su efecto perjudicial sobre el rendimiento de  $C_5+$ .

5 Por consiguiente, un objetivo primordial de la técnica del reformado es encontrar medios de inhibir o evitar estas reacciones secundarias, y, de este modo, conseguir una mayor estabilidad del procedimiento.

10 En gran medida, la búsqueda de soluciones a los problemas de estabilidad asociados a los procedimientos de reformado han sido concentrada en la variación de los componentes y sus concentraciones en el compuesto catalítico, en los métodos para fabricar el catalizador y tratar el mismo antes de su empleo, en la clase y concentración de los elementos contenidos en el medio ambiente de reacción, en la magnitud de las condiciones de que depende el procedimiento, y en los tipos de marcha del procedimiento.

15 Ciertamente, incluso de una simple lectura del volumen sustancial de bibliografía asociada con la técnica de reformado se deduce evidentemente que todos estos caminos a las soluciones de los problemas antes citados han sido seguidos con considerable vigor. El consenso de la técnica en lo que respecta al compuesto catalítico, al menos en lo que se refiere a la puesta en práctica del procedimiento sin regeneración del catalizador o con sólo poca frecuente regeneración, se resume en favor de un catalizador de alúmina que contiene platino y halógeno. De acuerdo con su éxito comercial, este catalizador ha sido sometido a todos los estudios antes mencionados de variación de parámetros. Estos estudios han mostrado, efectivamente, que mejoras tan sustanciales pueden hacerse en el empleo de este compuesto; además, han sido tan exhaustivos que un

345671



"perfeccionamiento sustancial" en el reformado con este tipo de catalizador ya no significa necesariamente, por ejemplo, un aumento del 10% en el rendimiento, o aumento del 25% en la duración del catalizador. Hoy día, más bien, una mejora sustancial en el reformado está representada por pequeños aumentos en las características de comportamiento o rendimiento del procedimiento, que por su uso ampliamente extendido, se multiplican por factores importantes al determinar su efecto y valor económico final.

Se ha descubierto ahora que por medio de la incorporación controlada de hierro y azufre en el catalizador antes mencionado de platino-halógeno-alúmina, puede conseguirse un aumento significativo en la estabilidad de la selectividad y en la estabilidad de la actividad, como se muestra en un ejemplo sin sacrificar prácticamente otras características deseadas de trabajo de este compuesto catalítico preferido.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de reformado que tiene mejores características de estabilidad. Un objeto consecuente es proporcionar un procedimiento de reformado con una más larga vida del catalizador antes de que sea necesaria la regeneración.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para reformar un material de alimentación de hidrocarburos, en el que dicho material de alimentación e hidrógeno se ponen en contacto, en condiciones de reformado, con un compuesto catalítico que contiene un componente metálico del grupo del platino, un componente de

- 6 - 345671



alúmina, un componente de azufre y un componente de hierro, caracterizado porque el catalizador compuesto contiene dicho componente de hierro en una proporción en el intervalo desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 5000 ppm. en peso, basado en la alúmina y calculado en forma de hierro, y contiene dicho componente de azufre en una proporción en el intervalo desde aproximadamente 0'05% hasta aproximadamente 0'5% en peso, calculada en forma de azufre.

No está perfectamente comprendido por qué el procedimiento de la presente invención muestra las mejores características de estabilidad; no obstante, se cree que esta mayor estabilidad se debe fundamentalmente a la acción del hierro y el azufre sobre las reacciones antes mencionadas, de impurificación del catalizador, de condensación y polimerización. La acción del hierro y el azufre sobre estas reacciones es fundamentalmente de inhibición, de modo que es reducida la velocidad de deposición carbonosa sobre el catalizador y, por consiguiente, se aumenta la estabilidad del catalizador. Se cree también que el efecto fundamental de inhibición proviene del azufre, y que la función del hierro es, al menos en parte, fijar y mantener el azufre en el catalizador. Ha de entenderse, naturalmente, que la invención no ha de limitarse en modo alguno a estas suposiciones, aún no probadas.

Antes de considerar con detalle las varias ramificaciones de esta invención, es conveniente definir varias de las expresiones y frases utilizadas en la presente Memoria descriptiva. Ha de entenderse que las temperaturas asociadas a los puntos de ebullición e intervalos

- 7 - 345671



de ebullición se refieren a las obtenidas por medio de los métodos de destilación según las Normas ASTM. La expresión "intervalo de ebullición de la gasolina" se refiere a un intervalo de temperatura que tiene un límite superior de aproximadamente 204°C a aproximadamente 219°C.

5 La expresión "nafta" se refiere a una fracción seleccionada de un destilado del 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

10 de desde aproximadamente 177°C hasta aproximadamente 219°C. La expresión "material de alimentación de hidrocarburos" se refiere a una parte de un crudo de petróleo, un destilado de alquitrán de hulla, una mezcla de hidrocarburos, un aceite de esquisto, o similar, que hierve en un intervalo de temperaturas dado. La expresión, "selectividad", cuando se aplica a una operación de reformado, se refiere a la capacidad del procedimiento para favorecer las reacciones preferidas de aumento del índice de octano y para inhibir las reacciones no deseadas. La expresión

20 "actividad", cuando se aplica a una operación de reformado, se refiere a la capacidad relativa del procedimiento, en condiciones especificadas, para obtener un producto de la calidad requerida, medida por el índice de octano. La expresión "estabilidad", cuando es aplicada al procedimiento de reformado, se refiere a la velocidad de variación de los parámetros de trabajo asociados al procedimiento; una medida corriente de la estabilidad es, por ejemplo, la velocidad de cambio de la temperatura del dispositivo

25 de reacción que se requiere para mantener una calidad dada

30



5 en el producto obtenido, correspondiendo la menor veloci-  
dad de variación al procedimiento más estable. La expre-  
sión "componente metálico del grupo del platino" compren-  
de todos los miembros del Grupo VIII de la Tabla periódica  
que tienen un peso atómico superior a 100, así como los  
compuestos y mezclas de cualquiera de ellos. La "velocidad  
españal horaria de líquido" se define como el volúmen  
de líquido equivalente del material de alimentación  
que entra al dispositivo de reacción por hora, dividido  
10 por el volumen de catalizador colocado en la zona de reac-  
ción. Los elementos catalíticos de interés para la pre-  
sente invención pueden encontrarse en el catalizador com-  
puesto final en cualquier forma, combinada o no combinada;  
no obstante, se alude a ellos en la Memoria descriptiva  
15 y en las reivindicaciones como si estuvieran presentes  
en estado elemental; por ejemplo, la expresión "hierro"  
se utiliza en la Memoria para indicar tanto hierro en es-  
tado elemental como hierro en cualquier forma combinada,  
tal como sulfuro de hierro. Además, la concentración de  
20 estos elementos en el catalizador compuesto se indica en  
la Memoria sobre una base elemental, aun cuando puedan  
existir en el compuesto en alguna forma combinada.

Los materiales de alimentación de hidrocarburos  
que pueden ser convertidos según el procedimiento de la  
25 presente invención comprenden las fracciones de hidrocar-  
buros que contienen naftenos y parafinas. Los materiales  
preferidos son los que constan esencialmente de naftenos y  
parafinas, aunque en algunos casos también pueden estar  
presentes compuestos aromáticos y/u olefinas. Esta clase  
30 preferida incluye gasolinas primarias o de obtención di-



recta, gasolinas naturales, y similares. Por otro lado, frecuentemente es ventajoso introducir en el procedimiento de reformado de la presente invención gasolinas craqueadas térmicamente o catalíticamente, o fracciones de las mismas de superior punto de ebullición. Pueden usarse también las mezclas de gasolina directa y craqueada. El material de alimentación de gasolina puede ser una gasolina de intervalo completo de ebullición, o puede ser una fracción seleccionada de la misma, que usualmente es una fracción de punto de ebullición superior, denominada comúnmente nafta pesada. En el procedimiento de la presente invención se pueden cargar también hidrocarburos puros o mezclas de hidrocarburos, usualmente parafinas o naftenos, que se desea convertir en compuestos aromáticos.

Como se ha expuesto anteriormente, la presente invención comprende la utilización de un compuesto catalítico que contiene alúmina. En la presente Memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, la expresión "alúmina" significa óxido de aluminio poroso en todos los estados de oxidación y de hidratación así como hidróxido de aluminio. La alúmina puede ser activada antes de su empleo por medio de uno o más tratamientos, incluyendo el secado, calcinación, tratamiento con vapor de agua, o similar.

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 proporción suficiente para formar hidróxido de aluminio, que, por secado y calcinación, es convertido en alúmina. También puede prepararse alú-

345671



mina por reacción de aluminato de sodio con un reactivo ácido adecuado para causar su precipitación, con la formación resultante de gel de hidróxido de aluminio. También pueden prepararse alúminas sintéticas por reacción de aluminio metálico con, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido acético, con el fin de formar un hidrosol que puede ser gelificado con un agente de precipitación adecuado, tal como el hidróxido de amonio, y después secado y calcinado. La alúmina puede ser transformada en cualquier forma deseada, tal como esferas, píldoras, formas extruídas, polvo o gránulos. Una forma preferida de la alúmina es la esfera, que puede ser fabricada haciendo pasar gotas de un hidrosol de alúmina a un baño de aceite, mantenido a una temperatura elevada, siendo retenidas las gotas en dicho baño de aceite hasta que se estabilizan para formar esferoides de hidrogel. Después, las esferas son sometidas a tratamientos específicos de maduración, preferiblemente en una disolución amoniaca, para darles ciertas características físicas deseadas. Después de secarlas a aproximadamente 93°C para separar la humedad en exceso, las esferas son sometidas normalmente a una calcinación. La alúmina seca es preferiblemente calcinada inicialmente a una temperatura de desde aproximadamente 454°C hasta aproximadamente 566°C durante al menos aproximadamente una hora, y después a una temperatura de desde aproximadamente 593°C hasta aproximadamente 760°C, hasta que el contenido de materia volátil de la alúmina es reducido a menos de aproximadamente 2'0% en peso.

Es preferible que la alúmina utilizada en la preparación del catalizador esté sustancialmente desprovista



de materias extrañas contaminantes, y particularmente oxido de hierro, antes de su empleo. Esta preferencia se refiere al control de la concentración, y especialmente la distribución del hierro en el compuesto catalítico resultante. Aunque es factible el ajustar la concentración de hierro contaminante para producir la deseada concentración y distribución de hierro, este procedimiento no siempre es practicable, por las dificultades de control analítico asociadas con la obtención de la concentración deseada de hierro en la distribución uniforme requerida, y porque se ha comprobado que el procedimiento de separar el hierro contaminante sirve también para separar otros contaminantes. Por consiguiente, para conseguir los mejores resultados es necesario que el componente de alúmina inicial contenga menos de 20 ppm. de hierro contaminante, y preferiblemente menos de 10 ppm. En general, esta pureza puede conseguirse empleando reaccionantes de alta pureza, o purificación magnética durante la síntesis de la alúmina, por ejemplo empleando colectores magnéticos de impurezas.

El componente de hierro del catalizador puede ser mezclado con el componente de alúmina de cualquier forma adecuada capaz de dar una distribución uniforme del hierro en toda la masa de la alúmina. Generalmente se prefiere mezclar un compuesto que contiene hierro con la sal de aluminio o con el hidrosol de alúmina antes de la formación de las partículas de alúmina, para asegurar una distribución uniforme del hierro en toda la masa del material de soporte de alúmina. Puede utilizarse cualquier compuesto adecuado que contenga hierro, pero generalmente es preferible utilizar una sal de hierro, tal como el cloruro de hie-

**345671**



5 rro, bromuro de hierro, acetato de hierro, fluoruro de  
hierro, formiato de hierro, yoduro de hierro o nitrato de  
hierro. También pueden conseguirse resultados aceptables  
impregnando el material de soporte de alúmina con una di-  
solución o disolución coloidal, o suspensiones, de las  
sales de hierro antes citadas, ya que estas disoluciones  
penetran uniformemente en la alúmina con facilidad. En  
los casos en que el compuesto que contiene hierro no sea  
soluble en agua a la temperatura utilizada, pueden usarse  
10 otros disolventes adecuados, tales como alcoholes, éteres  
o similares.

Como se ha indicado anteriormente, ha de haber  
una distribución uniforme del hierro en toda la masa del  
compuesto resultante que contiene hierro, así como un con-  
15 trol cuidadoso de la concentración del hierro, mostrando  
el catalizador su estabilidad aumentada cuando el hierro  
está presente en una proporción de desde 50 ppm. hasta  
aproximadamente 5000 ppm., basada en el peso del material  
de soporte de alúmina. A concentraciones mayores que  
20 ésta, la estabilidad mayor es compensada por una tenden-  
cia al craqueado hidrogenante excesivo.

Aunque el procedimiento de la presente inven-  
ción se dirige preferiblemente al empleo de un compuesto  
catalítico que contiene platino, también se suponen in-  
25 cluídos otros metales del grupo del platino, tales como  
el paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. Generalmente,  
la proporción del componente del grupo del platino mezcla-  
da con el catalizador es pequeña en comparación con las  
cantidades de los demás componentes combinados con él.  
30 Por ejemplo, el platino y/o paladio, u otros metales del



grupo del platino, comprenden generalmente desde aproximadamente 0'01% hasta aproximadamente 3'0% en peso del catalizador total, calculado con respecto a una base elemental, y usualmente desde aproximadamente 0'1% hasta

5 aproximadamente 2'0% en peso.

El componente del grupo del platino puede ser incorporado en el compuesto catalítico de cualquier forma adecuada, por ejemplo por impregnación o por coprecipitación con un compuesto adecuado del grupo del platino, tal como el ácido cloroplatínico, cianuro de platino, hidróxido de platino, cloruro de paladio, o similares. El platino es el componente preferido, y generalmente se añade al material de soporte mezclando este último con una disolución acuosa de ácido cloroplatínico u otros compuestos solubles en agua de los metales del grupo del platino.

10

15

El catalizador para el procedimiento de la presente invención contiene también halógeno combinado, es decir, o bien flúor, cloro, bromo ó yodo, o mezclas de los mismos. De éstos se prefieren el flúor y el cloro por sus superiores características de combinación y su fácil disponibilidad. El halógeno puede ser añadido al material de soporte calcinado de cualquier manera adecuada y o bien antes, durante o después de la adición de los demás componentes. El halógeno puede ser añadido en forma de una disolución acuosa de un ácido, tales como el fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno. Otra fuente satisfactoria de halógeno son las sales volátiles, tales como el fluoruro de amonio o el cloruro de amonio. Al menos una parte del halógeno puede ser mezclada

20

25

30

**345671**



con la alúmina durante la impregnación de ésta última con el componente del grupo del platino, por ejemplo utilizando una mezcla de ácido cloroplatínico y ácido clorhídrico. En cualquier caso, el halógeno se mezcla de tal forma que da como resultado un compuesto final que contiene de aproximadamente 0'1% hasta aproximadamente 2'0%, y preferiblemente de aproximadamente 0'4% a aproximadamente 1'5%, en peso, de halógeno calculado en forma de elemento.

5

Una vez que los componentes adicionales han sido incorporados al soporte de alúmina, el compuesto resultante es secado normalmente a una temperatura de aproximadamente 93°C con el fin de separar el agua en exceso u otro disolvente que queda del procedimiento de impregnación. Después, el compuesto es oxidado, o calcinado, inicialmente a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 204°C hasta aproximadamente 316°C, durante un período de tiempo de una hora o más. Después, la temperatura de calcinación es aumentada hasta un valor de aproximadamente 482°C hasta aproximadamente 649°C durante un período adicional de al menos una hora. El compuesto oxidado resultante es sometido después, deseablemente, a un sistema de tratamiento que implica una operación de reducción y una operación de sulfuración.

10

15

20

25

30

La operación de reducción se lleva a cabo preferiblemente poniendo en contacto el compuesto catalítico oxidado con una corriente de hidrógeno que está desprovisto de oxígeno y desprovisto de azufre. Este hidrógeno puede ser hidrógeno puro que pasa una sola vez o puede ser hidrógeno de reciclaje que ha sido convenientemente purificado hasta una baja concentración de agua, haciendo pasar

345671



5 el efluente procedente de la zona de reducción sobre so-  
dio alúminosilicatos, alúmina, gel de sílice o resinas  
de cambio de iones de elevada área superficial. La tempe-  
ratura empleada en esta operación está en el intervalo  
10 de aproximadamente 482°C hasta aproximadamente 593°C, y pre-  
feriblemente de aproximadamente 510°C hasta aproximadamen-  
te 566°C. Esta reducción puede llevarse a cabo a cual-  
quier presión adecuada, pero generalmente es más conve-  
niente realizarla a presión atmosférica. El tiempo de  
15 contacto del hidrógeno con el compuesto catalítico varía  
en función de la concentración de oxígeno combinado con  
el metal de platino; pero en general es de al menos una  
hora.

El procedimiento para sulfurar el catalizador  
15 compuesto consiste, preferiblemente, en poner en contacto  
el compuesto reducido con una mezcla gaseosa desprovista  
de oxígeno compuesta de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.  
Pueden emplearse gases diferentes del hidrógeno como di-  
20 luyente para el sulfuro de hidrógeno, tales como el nitró-  
geno u otros gases inertes; pero los mejores resultados  
se obtienen cuando se utiliza hidrógeno desprovisto de  
oxígeno. Además, podría pensarse en utilizar un compues-  
to que contiene azufre reducible, tal como un mercaptano,  
un sulfuro, un disulfuro, un compuesto heterocíclico que  
25 contiene azufre, o similares, para proporcionar el sulfu-  
ro de hidrógeno necesario; pero por conveniencia, en ge-  
neral se prefiere utilizar directamente sulfuro de hidró-  
geno. En cualquier caso, la concentración de sulfuro  
de hidrógeno en el diluyente es controlada cuidadosamente  
30 para asegurar la deposición de la cantidad necesaria de



azufre y la distribución uniforme del azufre en todo el lecho del catalizador. Esta concentración se encuentra, adecuadamente, en el intervalo de desde aproximadamente 0'1, hasta aproximadamente 2 moles de sulfuro de hidrógeno por 100 moles de hidrógeno.

La operación de sulfuración puede ser realizada a cualquier temperatura adecuada, pero, en general, se prefiere llevarla a cabo a sustancialmente la misma temperatura que la operación de reducción, es decir desde aproximadamente 482°C hasta aproximadamente 593°C. De modo similar, en la ejecución de esta operación puede emplearse cualquier presión adecuada; pero generalmente se prefiere la presión atmosférica. Además, el tiempo de contacto y la temperatura de sulfuración del gas sulfurante se ajusta de modo que se mezcle desde aproximadamente 0'05% hasta aproximadamente 0'50% en peso de azufre con el catalizador compuesto reducido final.

Ha de entenderse que el procedimiento de la presente invención estudia, además del reformado de gasolinas y naftas típicas, la realización de las reacciones individuales, tales como la deshidrogenación de hidrocarburos normalmente gaseosos y normalmente líquidos, la ciclación de hidrocarburos alifáticos que contienen seis o más átomos de carbono en una cadena recta, las reacciones de isomerización, y particularmente la isomerización de hidrocarburos olefínicos, parafínicos, alcohol aromáticos y nafténicos.

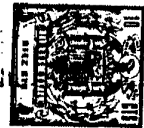
Como se ha expuesto anteriormente, este catalizador es particularmente adecuado para su empleo en el reformado de hidrocarburos y/o fracciones de los mismos que



5 hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina. La  
operación de reformado puede ser llevada a cabo a una tem-  
peratura en el intervalo de desde aproximadamente 427°C  
hasta 593°C, una presión en el intervalo de desde aproxi-  
madamente 3'4 hasta 68 atmósferas o más, y una velocidad  
espacial horaria de líquido de desde aproximadamente 0'2  
hasta 20'0 o más.

10 El reformado se lleva a cabo en presencia de hi-  
drógeno, y el hidrógeno puede ser introducido desde una  
fuente exterior, o ser reciclado desde el mismo procedi-  
miento. En una operación preferida, en la operación de  
reformado se produce hidrógeno suficiente para suminis-  
trar el hidrógeno requerido en el procedimiento, y, por  
lo tanto, usualmente es innecesario introducir hidrógeno  
15 desde una fuente exterior. Además, la proporción de hi-  
drógeno introducido es desde aproximadamente 0'5 hasta  
aproximadamente 20'0 moles de hidrógeno por mol de mate-  
rial de alimentación de hidrocarburo.

20 El procedimiento de la presente invención puede  
ser llevado a cabo en cualquier equipo adecuado, y en for-  
ma de un procedimiento fluidizado, un procedimiento de le-  
cho móvil ó un procedimiento de lecho fijo. Un procedi-  
miento particularmente adecuado comprende el sistema de  
lecho fijo bien conocido en el que el catalizador está  
25 dispuesto en una zona de reacción, y los hidrocarburos que  
han de ser tratados se hacen pasar a través del mismo, bien  
en circulación ascendente, descendente, o radial. Gene-  
ralmente, el efluente de la zona de reacción es fracciona-  
do, para separar el hidrógeno y recuperar los productos  
30 líquidos deseados. Como se ha indicado anteriormente, el



hidrógeno es reciclado para su posterior empleo en el procedimiento.

5 Los ejemplos siguientes se exponen para ilustrar aún más la novedad, utilidad y forma de trabajo de la presente invención, y los beneficios que han de derivarse de la misma. Con los ejemplos, no se pretende limitar la invención a las condiciones específicas, método de fabricar el catalizador, a los reactivos o concentraciones empleados en los mismos, ya que estos ejemplos han de considerarse como ilustrativos más que como limitativos.

10

#### EJEMPLO I

En este ejemplo se ilustra el aumento de la estabilidad del procedimiento de reformado, que es una característica singular de la presente invención.

15 Se prepara un sol de alúmina sometiendo a digestión aluminio metálico puro de 99'99% en una disolución diluída de ácido clorhídrico, a temperatura elevada. Durante la digestión, la purificación se consigue por medio de colectores magnéticos de impurezas sobre una corriente de la suspensión. Por medio de este procedimiento se lleva a cabo una pequeña pero importante separación de hierro y cobre de la disolución. El sol de alúmina purificado tenía un contenido de hierro de 2 ppm, basado en el peso de alúmina equivalente en el sol. El sol crudo es mezclado después con agua y disolución de ácido clorhídrico, para obtener un sol que tiene una relación de Al/Cl de 1'15 y un peso específico (15'62C/15'62C) de 1'3450. El sol es

20

25



madurado después durante tres días.

Después de ser madurado, el sol es dividido en cinco partes. A cuatro de las partes se añade después cloruro ferroso suficiente para obtener una concentración de

5 50 ppm. de hierro para la parte B, 100 ppm. de hierro para la parte C, 300 ppm. de hierro para la parte D, y 600 ppm. para la parte E. A la parte A no se añade hierro alguno. Se prepara después una disolución acuosa que contiene hexa-

10 metileno tetraamina (HMT). Después, se mezclan parte iguales de esta (HMT) con cada una de las cinco partes del sol de alúmina. Las disoluciones resultantes se hacen gotear después en forma de particular independientes en un aceite formador mantenido a 93°C aproximadamente. Las partículas

15 resultantes son maduras después en el aceite durante un período de aproximadamente 21 horas, y después son transferidas a una disolución de hidróxido de amonio al 2%, en la que son maduras a aproximadamente 93°C durante 3 horas. Las partículas esféricas resultantes son lavadas después

20 con agua a aproximadamente 93°C durante cuatro horas, para eliminar las sales de neutralización. Finalmente, las partículas son secadas en una estufa, y calcinadas en aire durante cuatro horas a 649°C.

A los distintos recipientes que contienen las

25 partículas resultantes de los diferentes soles de hierro-alúmina se añade una disolución de impregnación que contiene ácido clorhídrico y ácido cloroplatínico, en una proporción suficiente para dar aproximadamente 0.375% en peso de platino sobre cada catalizador. Los compuestos resultantes

30 que contienen platino y cloruro son secados a una temperatura



14 01

ra de 88°C a 104°C, para separar el agua en exceso que queda de la disolución de impregnación, y después son oxidados, o calcinados, inicialmente a desde aproximadamente 204°C a aproximadamente 316°C durante aproximadamente una hora, y después a una temperatura de entre aproximadamente 482°C a aproximadamente 538°C durante aproximadamente dos horas.

Los catalizadores son purgados después con nitrógeno para eliminar sustancialmente todo el oxígeno, y después se hace pasar sobre los catalizadores, durante aproximadamente cuatro horas y a 482°C a aproximadamente 593°C, una corriente de hidrógeno desprovisto de oxígeno y desprovisto de azufre. Después de esta reducción los catalizadores son sometidos a un tratamiento de sulfuración a alta temperatura, haciendo pasar sobre ellos una corriente de hidrógeno que contiene aproximadamente 1 mol % de sulfuro de hidrógeno, a una temperatura de aproximadamente 566°C y durante un período de aproximadamente dos horas.

Los resultados cuantitativos de las preparaciones anteriores se dan en la Tabla I.

Tipo de catalizador	A	B	C	D	E
PPm. de hierro añadido al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	50	150	300	600
% en peso de Pt	0'341	0'375	0'375	0'375	0'375
% en peso de Cl	0'64	0'71	0'70	0'67	0'70
% en peso de S	0'11	0'13	0'11	0'68	0'10



46

Estos catalizadores fueron sometidos después a una serie de ensayos idénticos de evaluación, acelerados y normalizados, con el fin de determinar sus características de estabilidad.

5 El material de alimentación utilizado en este ensayo es una nafta de Kuwait ligera que tiene un peso específico (15'6°C/15'6°C) de 0'7232, un punto inicial de ebullición de 80°C, un punto final de ebullición de 135°C, un contenido de azufre de 1'6 ppm., menos de 1 ppm, de  
10 nitrógeno y menos de 2 ppm de agua. Además, el material de alimentación comprende aproximadamente 74% en volúmen de parafinas, 19% en volúmen de naftenos, y 7% en volúmen de compuestos aromáticos.

15 El procedimiento empleado en este ensayo de evaluación consiste en hacer pasar el material de alimentación, en mezcla con hidrógeno de recicló, sobre el catalizador que ha de ser sometido a evaluación, que está situado en una zona de reformado; descargar de la zona de reformado una corriente única de producto; hacer pasar esta corriente  
20 efluente a través de medios de enfriamiento, e introducirla en una zona de separación; separar una fase gaseosa rica en hidrógeno de una fase líquida hidrocarbonada; reciclar una parte de la fase gaseosa a la zona de reacción; hacer pasar la fase líquida desde la zona de separación a una zona de fraccionamiento; separar las fracciones  
25 ligeras (es decir C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) de esta fase líquida en esta zona de fraccionamiento; y separar una corriente de producto de reformado de C<sub>5</sub>+ de la parte inferior de esta zona de fraccionamiento.

30 El ensayo es acelerado, es decir es llevado a cabo



en condiciones ideadas para proporcionar información sobre las características de estabilidad en un corto período de tiempo. Estas condiciones incluyen una velocidad espacial horaria de líquido de 1'5, una presión manométrica en el dispositivo de reacción de 20'4 atmósferas, y una relación de 12 moles de gas de reciclaje total por mol de material de alimentación de hidrocarburos. El período de ensayo es de seis días, siendo ajustada la temperatura constantemente a lo largo de todo el ensayo, con el fin de mantener continuamente un producto de reformado con un índice de octano clear F-1 de 100.

Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla II.

TABLA II - RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ESTABILIDAD.

Tipo de catalizador	1 <sup>er</sup> Período		6 <sup>o</sup> Período		Estabilidad	
	Temp. °C	rendim. en C <sub>5+</sub>	Temp. °C	rendim. en C <sub>5+</sub>	Δ T	Δ de rendim. en C <sub>5+</sub>
A	527	66'88	539'5	64'63	+12'5	-2'25
B	530'6	67'37	540'3	65'46	+ 9'7	-1'91
C	529'6	67'28	538'5	65'84	+ 8'9	-1'44
D	530'6	67'14	537'3	66'15	+ 6'7	-0'99
E	531'9	66'33	538'0	65'01	+ 6'1	-1'32

Se observa que a medida que aumenta la concentración de hierro en el catalizador, aumentan notablemente los parámetros de estabilidad, incremento de temperatura del



dispositivo de reacción, e incremento del rendimiento de  $C_5+$ , en % en volúmen. Para el catalizador, A, por ejemplo, estos incrementos son +12'5 y -2'25 % en volúmen, respectivamente, mientras que para el catalizador E, que contiene 600 ppm. de hierro, los incrementos correspondientes son +6'1 y -1'32 % en volúmen. De modo similar, se observa que la tendencia del incremento de rendimiento cambia de signo entre el catalizador E (600 ppm. de hierro) y el catalizador D (300 ppm. de hierro), lo que indica una concentración óptima, para este contenido de platino, en un punto situado entre estos dos valores.

Por consiguiente, en este ejemplo se ilustra el aumento de estabilidad, tanto con respecto a la temperatura de reacción como al rendimiento de  $C_5+$ , en % en volúmen, que es característico de la presente invención.

EJEMPLO II

Se fabrica una segunda serie de catalizadores según el método indicado en el ejemplo I, excepto en que la concentración de platino se hace doble, para estudiar la presente invención a valores superiores del contenido de platino en los catalizadores. Los catalizadores se muestran en la Tabla III.

TABLA III - COMPOSICION DE LOS CATALIZADORES

Tipo de catalizador	F	G	H	I
ppm. de hierro añadido al $Al_2O_3$	0	150	300	600
% en peso de Pt	0'75	0'75	0'75	0'75
% en peso de Cl	0'71	0'75	0'73	0'76
% en peso de S	0'10	0'10	0'10	0'11



Estos catalizadores son sometidos a un procedimiento de evaluación idéntico al indicado en el Ejemplo 1, mostrándose los resultados en la Tabla IV.

TABLA IV - RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO

5	Tipo de catalizador	<u>1<sup>er</sup> Período</u>		<u>6<sup>o</sup> Período</u>		<u>Estabilidad</u>	
		Temp. en °C	ren-dim. en C <sub>5+</sub>	Temp. en °C	ren-dim. en C <sub>5+</sub>	Δ T	Δ del ren-dim. en C <sub>5+</sub>
10	F	527'6	67'96	540'0	66'23	12'4	-1'73
	G	526'2	67'33	539'0	66'14	12'8	-1'19
	H	528'4	66'50	537'8	65'90	9'4	-0'60
	I	529'2	66'91	537'8	66'72	8'6	-0'19

Se observa que el efecto de la incorporación de hierro a estas superiores concentraciones de platino es aproximadamente el mismo que el observado en el Ejemplo I. Por consiguiente, la incorporación de una cantidad uniformemente distribuida de hierro en el soporte de alumina tiene un efecto marcado sobre el parámetro de estabilidad, tanto a bajas como a altas concentraciones de platino.

Esta Solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Octubre de 1.966, bajo el número 583.962, 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:

5                    1.-.Un procedimiento para reformar un material de alimentación de hidrocarburos, en el que dicho material de alimentación e hidrógeno son puestos en contacto, en condiciones de reformado, con un catalizador compuesto que contiene un componente metálico del grupo del platino, 10 un componente de halógeno, un componente de alúmina, un componente de azufre y un componente de hierro, caracterizado porque dicho catalizador compuesto contiene dicho componente de hierro en una proporción en el intervalo desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 5000 15 pom. en peso, basada en la alúmina y calculada en forma de hierro, y contiene dicho componente de azufre en una proporción en el intervalo desde aproximadamente 0'05% hasta aproximadamente 0'5% en peso, calculada en forma de azufre.

20                    2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador compuesto es preparado a partir de alúmina purificada que contiene menos de 20 ppm. de hierro.

345671

14 DIC. 19



3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque el material de alimentación hidrocarbonado hierve en el intervalo de la gasolina.

5 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque el componente metálico del grupo del platino es platino, que está presente en una proporción de desde aproximadamente 0'01% hasta aproximadamente 3'0% en peso del catalizador compuesto.

10 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el componente de halógeno está seleccionado entre cloro y flúor, y porque está presente en una proporción de desde aproximadamente 0'1% hasta aproximadamente 2'0% en peso del catalizador compuesto.

15 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el compuesto que contiene hierro es una sal de hierro que es añadida al sol de alúmina, a partir del cual se prepara un material de soporte para los demás componentes catalíticos.

20 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque el componente de hierro es mezclado con el componente de alúmina por impregnación con una sal de hierro, una vez que la alúmina ha sido formada a partir de un sol de alúmina.

25 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque el

5.12.67

- 27 - 345671



componente de azufre es añadido después de un tratamiento de reducción a alta temperatura del catalizador compuesto desprovisto de azufre.

5 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque las condiciones de reformado citadas incluyen una presión manométrica de desde aproximadamente 3'4 hasta aproximadamente 67'8 atmósferas manométricas, una velocidad espacial horaria de líquido de desde aproximadamente 0'2 hasta aproximadamente 20'0, una temperatura de desde aproximadamente 427°C hasta aproximadamente 593°C, y una relación molar de hidrógeno a material de alimentación de desde aproximadamente 0'5 hasta aproximadamente 20'0.

10 10.- Un procedimiento para reformar un material de alimentación de hidrocarburos.

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

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid,  
P. A.

4 DIC. 1967  
Alberto de Elizaburu  
Fco. Ferrer

345671