

348005

P.- 37.136

U.S. 606.591

Memoria descriptiva



28 FEB 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en España por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de America

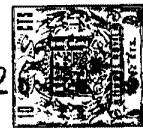
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA REFORMAR CATALITICAMENTE UNA CORRIENTE DE ALIMENTACION HIDROCARBONADA", (Clase Internacional C10g)



Esta invención se refiere a la conversión catalítica de hidrocarburos. Más particularmente, ésta invención se refiere al reforming catalítica de fracciones de hidrocarburo que hierven dentro del intervalo del combustible o nafta para motores. Más específicamente aún, ésta invención describe un método de hidroforming en el que se consigue la máxima conversión de hidrocarburos parafínicos a hidrocarburos aromáticos sin impedir ningún otro aspecto del procedimiento de hidroforming. Esto se consigue mediante la sulfuración de algunos reactores en un tren de reactores de hidroforming. En particular, los reactores del extremo de cola en un tren de reactores de hidroforming están sulfurados y trabajan de manera que la conversión de parafinas a aromáticos está sustancialmente aumentada.

El hidroforming es ahora objeto de interés y práctica comercial en este país. Básicamente, la operación consiste en poner en contacto nafta, virgen, craqueada, de Fischer-Tropsch o cualesquiera de sus mezclas, con un material sólido catalítico. El contacto tiene lugar a elevada temperatura y elevada presión en presencia de hidrógeno añadido o reciclado. Este hidrógeno ha sido esencial en el pasado pues evita la desactivación del catalizador de hidroforming. El procedimiento produce por sí mismo cantidades sustanciales de hidrógeno y, en la actualidad, es la fuente del hidrógeno que se recicla para reprimir la desactivación del catalizador por formación de carbón.

Las reacciones que tienen lugar durante el hidroforming son:



1. Deshidrogenación de naftenos para formar los correspondientes hidrocarburos aromáticos como cuando el metilciclohexano es deshidrogenado para formar tolueno.

5 2. Isomerización de parafinas normales para formar parafinas de cadena ramificada o isomerización de - compuestos cíclicos, tal como etilciclopentano para formar metilciclohexano, el cual es después deshidrogenado para formar tolueno;

10 3. Deshidrociclización de parafinas a aromáticos tal como el n-heptano para formar tolueno; y

4. Hidrocraqueing de los constituyentes de mayor punto de ebullición de la alimentación para formar constituyentes de menor punto de ebullición.

15 Los procedimientos de hidroforming en lecho estático se pueden dividir en tres clases generales, a saber, no-regenerativo, semiregenerativos y cíclicos. Los tres procedimientos difieren más notablemente en que el cíclico tiene un reactor recambiable o de repuesto que está conectado de manera que puede reemplazar a cualquier reactor de dentro del sistema para que éste pueda ser regenerado.

20 Se pueden utilizar una gran variedad de catalizadores para hidroformar una corriente de alimentación particular. Estos catalizadores se discutirán más adelante con más detalle; de momento, se puede señalar que un catalizador preferido contendrá 0'01 a 1'0 % en peso de platino o de 0'1 a 2'0 % en peso de paladio dispersado sobre un soporte de alúmina de gran pureza tal como el que se obtiene del alcoholato de alumina, según describe la Patente U.S. Nº 2.636.865 que se incorpora aquí como

25

30



referencia. Otros miembros del grupo del platino tal como rodio, iridio, etc., se pueden utilizar pero el platino o el paladio son con mucho los preferidos. El soporte puede también ser preparado a partir de un hidrosol de alúmina obtenido al hidrolizar aluminio metálico con ácido acético diluido en presencia de muy pequeñas cantidades catalíticas de mercurio. Un catalizador adecuado consiste en - alrededor del 0'2 al 0'8 % en peso de platino ampliamente dispersado sobre alúmina en la fase eta o gamma derivada de un adecuado alcoholato de aluminio y contiene entre - 0'3 y 1'2 en peso de cloro aproximadamente, y tiene una superficie total de unos 50 a 300 metros cuadrados por - gramo. Sin embargo, se puede utilizar una gran variedad de otros catalizadores, tales como platino sobre sílice-alúmina de la que se ha eliminado la capa superficial.

Los catalizadores de hidroforming que fueron primeramente utilizados tendían a ser sumamente activos. Como consecuencia, se producían cantidades sumamente grandes de coque. Este coque tendía a aglomerarse sobre el catalizador con el resultado de que la actividad catalítica se disminuía mucho. Para contrarrestar esta acumulación de coque sobre el catalizador se pasaban grandes cantidades de hidrógeno a través de la zona de hidroforming.

En la patente U.S. Nº 3.155.605, se resuelve en parte este problema. La patente enseña la adición a la nafta de un compuesto de azufre reducible, antes del reforming. El empleo de ésta cantidad controlada de azufre contribuye al comportamiento del catalizador de hidroforming pues la presencia del azufre envenena temporalmente al catalizador de platino y disminuye considerablemente

las reacciones secundarias. No se ha observado ningún efecto perjudicial permanente sobre el catalizador de platino.

5 En la Patente U.S. 3.006.841, los solicitantes también insisten en las ventajas que se consiguen añadiendo azufre a la zona de hidroforming catalítico. El solicitante enseña que la adición de pequeñas cantidades de azufre como activador a la zona de reacción tiende a mantener la actividad catalítica sin ningún otro efecto perjudicial. De hecho, la adición de azufre aumenta grandemente la duración del catalizador, y juntamente con su capacidad para mantener la actividad la presencia del compuesto de - azufre rebaja realmente la cantidad de material carbonoso que se forma durante la reacción de hidroforming.

10

15 Las dos patentes anteriores son típicas de procedimientos que corrientemente hacen uso del azufre para prolongar la vida eficaz del catalizador de hidroforming. En su mayor parte, los métodos de la técnica anterior han enseñado la adición de azufre a la corriente de alimentación bien en una base continua o intermitente. De ésta manera, el tren completo de reactores de hidroforming queda expuesto a la presencia de un compuesto que contiene azufre.

20

25 Una operación de hidroforming tiene lugar en un tren o sucesión de reactores de hidroforming que normalmente comprenden unas tres o cuatro zonas de hidroforming. Si se desea, se pueden colocar zonas adicionales de hidroforming pero para la mayoría de las operaciones, son suficientes 3 o 4 zonas.

30 La conversión de naftenos en los correspondientes hidrocarburos aromáticos es la reacción más preferida



en las zonas iniciales del tren y aunque pueden estar presentes considerables cantidades de parafinas en la primera zona de reacción, casi toda la reacción en las zonas iniciales consiste en la conversión de naftenos en aromáticos

5 En las zonas de cola y en particular en la última zona de hidroforming, la reacción preferente es la formación de aromáticos a partir de parafinas tales como hexano o heptano. Esta última reacción es sumamente importante si se desea obtener elevados rendimientos en gasolina de alto octano. Sin la eficaz conversión de parafinas a aromáticos el aumento en octano se obtiene mediante el hidrocracking de parafinas fuera del intervalo de ebullición de la gasolina para concentrar los aromáticos ya formados a partir de los naftenos. Esto limita severamente el rendimiento de reformado que se puede obtener cuando se trabaja a muy altos niveles de octano.

Es bien conocido que la aromatización de parafinas se favorece con las bajas presiones de hidrógeno, y que ésto conduce a mayores rendimientos de un determinado número de octano en el reformado. Para aprovechar esta ventaja, se puede concebir un proceso combinado de reformado suave a las presiones convencionales de hidrógeno para convertir los naftenos en aromáticos, seguido de un paso para aromatizar las parafinas a bajas presiones de hidrógeno. Sin embargo la actividad del catalizador disminuye muy rápidamente a bajas presiones de hidrógeno y normalmente es impracticable trabajar de ésta manera. Una solución a éste problema forma la base de la presente invención. Se ha encontrado inesperadamente que se puede utilizar un catalizador de platino sulfurado para la aromatiza



ción de parafinas a bajas presiones de hidrógeno o en ausencia de adición de hidrógeno, y aún se mantiene una buena actividad. En la aplicación de éste descubrimiento, solamente el reactor de cola, o reactores, del tren de hidroforming serán sulfurados, de manera que la corriente de hidrocarburos que entra en dicho reactor o reactores no contendrá más del 5% de naftenos aproximadamente.

La presencia de un catalizador sulfurado en los reactores iniciales sirve para envenenar la deshidrogenación de naftenos a hidrocarburos aromáticos que tiene lugar predominantemente en los reactores iniciales. En contraste directo, la deshidrociclización de parafinas a aromáticos no es envenenada por el uso de un catalizador sulfurado. Por tanto, la invención presente requiere la sulfuración de solamente los reactores de cola de la cadena de reactores o zonas de hidroforming. Más específicamente, de acuerdo con ésta invención, solamente se sulfurarán aquellos reactores que están expuestos a una corriente de alimentación que tenga un máximo de alrededor 10% y preferiblemente un máximo de alrededor 5% de naftenos. Esta corriente de alimentación contendrá aproximadamente del 10 al 70 % en peso de parafinas y preferiblemente del 35 al 60% en peso.

Más particularmente, en el procedimiento de la presente invención, una gasolina de motor que hierve en el intervalo de 65 a 177 °C es una típica corriente de alimentación para el hidroforming. Esta corriente de alimentación contiene alrededor de 15 a 75% de parafinas, alrededor de 15 a 75% de naftenos, y aproximadamente del 2 al 20% de aromáticos. Cuando se trata en un tren de hidrofor



ming de tres reactores, después de pasar por dos reactores la corriente tiene la siguiente composición: parafinas, 10 a 70%; naftenos, 1 a 25%; aromáticos 20 a 70%.

El catalizador utilizado en general consiste en por lo menos un metal del grupo del platino que está depositado sobre un óxido inorgánico refractario, tal como alúmina, sílice o varias combinaciones de alúmina y sílice que a su vez pueden contener también pequeñas cantidades de un halógeno, óxido de boro o componentes adicionales elegidos para dar acidez al compuesto catalizador. Otros óxidos refractarios que son útiles para la presente invención incluyen el óxido de cin, óxido de magnesio, óxido de circonio y óxido de torio, así como un soporte que consiste en dos o más óxidos refractarios inorgánicos tales como sílice-alúmina, sílice óxido de magnesio, y sílice-alúmina-magnesio. El halógeno preferido que puede ser utilizado será cloro o flúor o una mezcla de ambos. El metal del grupo del platino comprende alrededor del 0'01 al 2'0% en peso del catalizador. La mayor parte del catalizador es el soporte que usualmente varía entre 99'98 y 96'0 % en peso; como se indicó anteriormente el soporte es usualmente un óxido de metal tal como alúmina. Otros elementos, p. ej. halógeno, usualmente comprenden alrededor del 0'01 a 2'0% en peso del catalizador.

El catalizador en el reactor o reactores de cola, aquéllos reactores en los que la corriente de alimentación se introduce después de que aproximadamente el 90% en peso de los naftenos han sido convertidos en aromáticos, deberá contener, de acuerdo con el procedimiento de ésta invención, un catalizador sulfurado.



Se pueden utilizar una gran variedad de técnicas y agentes sulfurantes para depositar azufre sobre el catalizador. El compuesto conteniendo azufre por medio del cual se deposita azufre sobre el catalizador puede ser

5 H_2S , tiofeno, disulfuro de carbono, varios mercaptanos, sulfuros orgánicos, o benzotiofeno.

Un método satisfactorio de introducir el azufre en el catalizador es en forma de tiofeno. El simple tratamiento con un gas que contenga H_2S es también un método conveniente. Los compuestos que contienen azufre pueden ser pasados sobre el catalizador en conjunción con la corriente de alimentación y ser depositados selectivamente desde la propia corriente de alimentación. Alternativamente, y en un método preferido, el catalizador es sulfurado antes de la adición de la corriente de alimentación

10

15

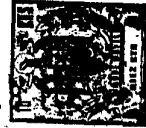
Está, desde luego, dentro del campo de esta invención combinar ambas técnicas, azufre en la corriente de alimentación y sulfuración previa para alcanzar la concentración de azufre deseada. Una concentración de azufre (expresado como azufre) de alrededor del 0'01 a 2'0% en peso con relación al catalizador puede ser utilizado prefiriéndose concentraciones de azufre alrededor de 0'01 a 0'7% en peso.

20

El azufre se puede adicionar de varias maneras diferentes; (1) como compuesto de azufre, por ejemplo tiofeno, disuelto en la corriente de hidrocarburo y admitido al reactor con el hidrógeno en una etapa de sulfuración previa a 370 °C-565 °C, 1-40 atm de presión total y una relación de hidrógeno a hidrocarburo de 0'5 a 10; (2) como un gas hidrocarburo- H_2 que contiene $H_2 S$ en una etapa de

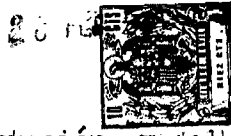
25

30



sulfuración previa a 370- 565 °C, 1-40 atm de presión total; y (3) mediante la adición continua de un compuesto de azufre durante el periodo de reforming. Sin embargo el método más preferido es como sigue. El catalizador de platino es sulfurado con una corriente de hidrógeno o de gas hidrocarbonado que contiene una pequeña concentración de H₂S a una temperatura aproximadamente igual a la utilizada en la posterior operación de reforming. Se añade una pequeña concentración de azufre de reposición, por ejemplo, tiofeno, con la alimentación de hidrocarburo después del tratamiento inicial de sulfuración previa. La etapa de sulfuración con H₂S se realiza sobre el catalizador de nueva aportación o sobre un catalizador recientemente regenerado.

Las condiciones dentro del reactor de hidroforming pueden variar entre límites relativamente amplios. La presión, por ejemplo, puede variar entre 0 y 63 kg/cm² man. Las temperaturas dentro del reactor de hidroforming pueden también variar ampliamente. En general son satisfactorias temperaturas de 425 a 565 °C. Los resultados más satisfactorios se consiguen usualmente con temperaturas entre 480 y 540 °C. Desde luego esto depende de la corriente de alimentación particular. Tradicionalmente, el proceso cíclico utiliza presiones más bajas y temperaturas más altas. El hidrógeno se hace circular (o se recicla) a través de las zonas primeras de hidroforming no sulfuradas a una velocidad de 28 a 280 metros cúbicos c.n. por cada 159 litros de nafta líquida alimentada. La velocidad espacial, o peso en kilos de carga alimentada por hora y por kilo de catalizador depende del grado de



actividad de éste, del carácter de la alimentación, y del número de octano deseado del producto. Ordinariamente, puede variar entre alrededor de 0'5 kg/hr/kg a 15 kg/hr/kg y usualmente desde 0'5 a 2 kg/hr/kg, basado en el catalizador total en el sistema.

Los reactores de cola, que han sido sulfurados, con toda probabilidad no necesitarán ninguna adición de hidrógeno o reciclo. Esto representa una mejora sustancial y dará lugar a un procedimiento mucho más económico. Bajo ciertas circunstancias, tal como con una corriente de hidrocarburo que contenga apreciable cantidad de homólogos de ciclopentano (mas del 5% en peso aproximadamente) o componentes de elevado punto de ebullición (más del 5% que hiervan por encima de 190 °C), se pueden añadir algunas pequeñas cantidades de hidrógeno; sin embargo, no será nunca necesario más de alrededor de 28 metros cúbicos c.n. por cada 159 litros. Las condiciones utilizadas en los reactores de cola, aquéllos que contienen el catalizador sulfurado, serán sustancialmente análogas con respecto a la velocidad de alimentación de hidrocarburo que en los reactores iniciales. La temperatura estará entre 0° y 110 °C más alta que en los reactores iniciales, y la presión sera más baja, siendo aceptable un nivel tan bajo como 1 atm.

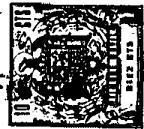
En una realización preferida de la presente invención, se utilizó un tren de tres reactores de hidrofoming. La tercera zona, o reactor de cola, fué sulfurada de la manera siguiente. Un hidrocarburo gaseoso que contenía 0'5 - 2 % en vol. de H₂S se pasó sobre el catalizador a 425 - 535 °C y a una velocidad de 1'5 a 3 me-



308

5 tros cúbicos c.n. por hora y por kilo de catalizador du-
rante un periodo de 1 - 2 horas. Después de la etapa de
sulfuración previa se añadió con el hidrocarburo de ali-
mentación un azufre de reposición (tiofeno) en proporción
de 50 a 200 p.p.m. En la zona inicial de hidroforming se
introdujo una corriente de alimentación que consistía en
nafta de punto de ebullición entre 65 y 175 °C, a una velo-
10 cidad de 2 kg/hr/kg a 20 kg/hr/kg/. El catalizador dentro
de la zona consistía en 0'3 a 0'6% de platino sobre alúmi-
na con 0'3 a 1'0% de cloro. Por análisis, la alimentación
consistía en alrededor de 15 a 75% en peso de parafinas,
15 a 75 % en peso de naftenos, y 2 a 20% en peso de aromá-
15 ticos. Las zonas iniciales o no sulfuradas de hidroforming
que son las dos primeras zonas en el tren de tres, se man-
tenían a una temperatura entre 425 y 540 °C, una presión
entre 7 y 63 kg/cm² man, y una velocidad de reciclo de hi-
drógeno de 28 a 280 metros cúbicos c.n. por 159 litros de
nafta líquida de alimentación.

20 Después de pasar a través de las dos primeras
zonas de hidroforming, la corriente de alimentación ha si-
do convertida al menos parcialmente. Esta contiene ahora
alrededor del 30 al 70% en peso de parafinas, 25 a 65 %
en peso de aromáticos y un máximo de alrededor del 10% en
25 peso de naftenos. Esto es crítico pues la conversión de
naftenos a aromáticos es de hecho impedida por el catali-
zador sulfurado que se halla presente en el reactor de co-
la. Recíprocamente, la conversión de parafinas a aromáti-
cos no es envenenada. El reactor de cola contiene alrede-
30 dor de 0'05 a 0'35 % en peso de azufre (expresado como azu-
fre) sobre el catalizador: este puede ser algo disminuido



por el paso de la alimentación y por ello se debe añadir azufre adicional, por ejemplo en forma de tiofeno, junto con la alimentación. La temperatura se mantiene a un nivel de 0 a 110°C más alto que en los reactores iniciales. La presión se mantiene a un nivel más bajo que en los reactores iniciales, y puede ser tan baja como 1 atm. Después de que la alimentación se ha reformado en las zonas iniciales de hidroforming, la corriente de salida de estos reactores experimenta una separación liquido-vapor. La fracción gaseosa, que es rica en hidrógeno, se recicla en parte a la entrada del primer reactor y no pasa a través de la zona que contiene el catalizador sulfurado. La fracción líquida es después vuelta a evaporar enviada a la zona con el catalizador sulfurado, no reciclandose corriente de hidrógeno a ésta zona. Después del contacto con el reactor de cola, que ha sido sulfurado, la corriente tiene la siguiente composición: aromáticos, 60 a 99% en peso; naftenos 0'1 a 5,0% en peso y parafinas, 0'9 a 35% en peso. Antes de entrar al reactor de cola la corriente tiene un índice de octano de 70 a 95 determinado por el método Research sin mezcla; después de pasar sobre el catalizador sulfurado, el grado de octano ha aumentado de 90 a 106 (método Research sin mezcla).

25 EJEMPLO I

En éste ejemplo, se ilustran los efectos indeseables de un catalizador sulfurado sobre los naftenos. aproximadamente 50 microlitros de ciclohexano se pasaron



sobre 0'50 gramos de catalizador sulfurado de hidroror-
ming. El catalizador era 0'6 % de Pt sobre Al_2O_3 y había
sido sulfurado mediante la introducción de 5 microlitros
de tiofeno al catalizador, introduciendo simplemente el
5 tiofeno por inyección en el gas portador antes de inyectar
el ciclohexano. La temperatura del catalizador se mantuvo
a 300-315 °C y la presión era de 1'0 kg/cm² man.; el ciclo
hexano se inyectó en una corriente gaseosa de hidrógeno
que fluía a 1 litro por minuto por el catalizador. Inme-
diatamente después de la inyección del tiofeno, no se ob-
servó esencialmente la conversión de ciclohexano a bence-
no (es decir, la conversión fué menor del 1 %) cuando 50
10 microlitros de ciclohexano se pasaron sobre el cataliza-
dor sulfurado. El catalizador es evidentemente no activo
para la deshidrogenación de nafteno cuando está sulfura-
do. Cuando el azufre es separado del catalizador por el
gas que fluye, aumenta gradualmente la actividad para la
15 deshidrogenación del ciclohexano. La actividad del cata-
lizador en función del tiempo después de sulfurar (con un
flujo continuo de gas H₂ portador de 1 litro por minuto)
20 fué determinada mediante sucesivas inyecciones de 50 mi-
crolitros de ciclohexano en el gas portador. Después de
cinco minutos, la conversión a benceno fué de 3'8 %; des-
pués de 10 minutos, fué de 8'6 %; y después de 15 minutos,
25 fué de 12'4%. En una operación con adición continua de
azufre de reposición para conservar azufre sobre el cata-
lizador, la actividad de deshidrogenación era claramente
muy baja.

EJEMPLO 2



En éste ejemplo, se emplearon las condiciones exactas que se habían utilizado en el ejemplo 1 excepto - que el catalizador no estaba sulfurado. La conversión de ciclohexano a benceno fue de 35 - 38%. Claramente, los reac-
5 tores de un tren de hidroforming que se emplean para la deshidrogenación de nafteno no deberán contener cataliza- dor sulfurado.

EJEMPLO 3

Este ejemplo sirve para ilustrar la mejora que
10 se consigue al pasar parafinas normales sobre un cataliza- dor de hidroforming con objeto de obtener aromáticos. Un catalizador de 1 % de Pt sobre SiO_2 fué sulfurado con una mezcla vaporizada de 1'3 % de tiofeno en n-heptano (en pre-
15 sencia de hidrógeno y con una relación de H_2/nC_7 de 5/1) durante tres horas a 496 °C, 14 kg/cm^2 y una velocidad es- pacial de 20 $\text{kg}/\text{hr.}/\text{kg}$. Después se cortó el flujo de hidró-
20 geno y se substituyó el hidrógeno por un diluyente inerte (helio o nitrógeno). La concentración de tiofeno en el hi- drocarburo de alimentación fué también disminuida en este momento a 50 ppm. El % de conversión y el % de selectivi-
dad a tolueno en función del tiempo en la corriente se pre-
sentan en la tabla I para una velocidad espacial de n-hep-
tano de 1'0 $\text{kg}/\text{hr}/\text{kg}$.



TABLA I

Aromatización de n-heptano sobre Pt-SiO₂ sulfurado

	<u>tiempo de circula- ción hr *</u>	<u>% de conversión de n-C₇</u>	<u>% de selectivi- dad a tolueno</u>
5	5	73	53
	30	59	59
	47	58	58
	72	55	63
	97	51	72

10 *Al cabo de 52 horas la alimentación fué cambia-
da por una mezcla 50:50 de n-heptano y xilenos.

15 Así, el n-heptano fué eficazmente aromatizado
a tolueno durante un periodo de unas 100 horas sobre el
catalizador sulfurado Pt-SiO₂ sin añadir hidrógeno al reac-
tor. La selectividad para el tolueno es mucho mejor que
la obtenida en condiciones convencionales de reforming,
cuando el hidrógeno se admite con la alimentación. A 496
20 °C, 1'7 a 2'8 kg/cm² man., H₂/n-C₇ = 5/1, la selectivi-
dad a tolueno será solamente alrededor del 20 al 30% en
una operación convencional de reforming con conversiones
de n-heptano de 50 - 70 %.

EJEMPLO 4

Este ejemplo compara el comportamiento de cata



lizador Pt-SiO₂ sulfurado y no sulfurado para el reforming de n-heptano a 496 °C, 1'4 kg/cm² man y una velocidad espacial de 20 kg/hr/kg en ausencia de hidrógeno extraño. Un diluyente de helio en la cantidad de 5 moles -
 5 por mol de n-C₇ fué utilizado. El catalizador sulfurado Pt-SiO₂ (1% Pt) fué sulfurado por el método descrito en el ejemplo 3. En la tabla II se recogen los datos comparativos de Pt-SiO₂ sulfurado y no sulfurado.

TABLA II

10 Influencia de sulfurar sobre la aromatización de n-heptano con Pt-SiO₂

	<u>tiempo de circulación hr.</u>	<u>% conversión</u>	
		<u>sulfurado</u>	<u>no sulfurado</u>
	2	30	30
15	3	27	15
	5	24	7
	23	15	0
	50	15	0
	95	15	0

20 Es evidente que el catalizador sulfurado mantiene su actividad mucho mejor que el catalizador no sulfurado en una operación en la que no se admite el hidrógeno al reactor con la alimentación. La selectividad inicial de conversión a tolueno con el catalizador sulfurado o no sulfurado fué de 60-65%. En el caso del catalizador sulfura
 25 do, la selectividad permanecía esencialmente constante



con el tiempo de circulación. Sin embargo la selectividad en el experimento con el catalizador no sulfurado disminuyó acusadamente al 30 - 35% después de solamente cinco horas de circulación. Hay claramente un efecto muy acusado de la sulfuración sobre el mantenimiento de la actividad y selectividad del catalizador, de manera que la sulfuración hace posible trabajar durante largos periodos de tiempo sin la adición o reciclo de hidrógeno en el sistema .

EJEMPLO 5

En éste ejemplo, una alimentación de nafta con intervalo de ebullición entre 93 y 163 °C se pasó sobre un catalizador de hidroforming de 0'6 % Pt sobre Al_2O_3 . La composición de la alimentación era: aromáticos, 15 % en vol.; naftenos 40 % en vol.; y parafinas 45 % en vol. Esta alimentación fué sometida a hidroforming a 504 °C, 1'4 kg/cm² y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo en la alimentación de 5/1, a dos diferentes velocidades espaciales, 15 kg/hr/kg y 2 kg/hr/kg, para obtener reformados $C_5 +$ con índice de octano determinado por el método Research sin mezcla de 85'6 y 102, respectivamente. Los rendimientos de los reformados con índice de octano 85'6 y 102 fueron del 91,0 y 79'6 % en volumen de alimentación, respectivamente.

El reformado con índice de octano 85'6, que contenía 4'5 % en peso de naftenos, fué reformado sobre un catalizador sulfurado de 1% Pt en SiO_2 a 496 °C, 1'4 -



kg/cm² man. y con una relación molar de nitrógeno a hidrocarburo en la alimentación de 5/1, a una velocidad espacial de 1 kg/hr/kg. El catalizador fué previamente sulfurado mediante el paso de nafta 93-163°C que contenía 0'8% en peso de azufre (como tiofeno) sobre él durante tres horas a una velocidad espacial de 8 kg/hr/kg mientras se aumentaba la temperatura del catalizador de 426 a 496 °C, a una presión total de 1'4 kg/cm² y una relación molar de hidrógeno a nafta de 5/1. Después de la etapa de sulfuración previa terminada, el reformado con índice de octano de 85'6, que contenía 50 ppm. de azufre de reposición (como tiofeno), fué introducido en el reactor reemplazando el nitrógeno al hidrógeno como diluyente. Se obtuvo un reformado C₅ de índice de octano (Research sin mezcla) 102 con un rendimiento de 91'8% en volumen. El rendimiento global en el procedimiento en dos etapas de un suave hidroforming a un índice de octano de 85'6 mas un ulterior reforming sobre el catalizador sulfurado Pt-SiO₂ es por tanto de 0'18 X 91'0 83'6 % en volumen lo que representa un rendimiento mayor en 4,0 % en volumen sobre el severo hidroforming convencional a un número de octano 102 con el catalizador Pt/Al₂O₃.

Este ejemplo sirve para ilustrar la mejora sustancial que se puede conseguir mediante el reforming de una fracción de hidrocarburo, que tiene un bajo contenido de nafteno, sobre un catalizador de hidroforming sulfurado en ausencia de hidrógeno. Esta ventaja no se consigue si el contenido en nafteno está por encima del 10% en peso, o preferiblemente a un máximo de 5% en peso. Como se ilustra en los ejemplos 1 y 2, el catalizador sulfurado sirve



para inhibir la conversión de naftenos en aromáticos y así ésta reacción deberá ser sustancialmente completa en el momento en que la corriente de alimentación entra en contacto con el catalizador sulfurado.

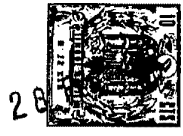
5 Aunque ésta invención ha sido descrita con alguna particularidad, se entiende que solo está limitada por las reivindicaciones adjuntas.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 3 de Enero de 1.967, con el número 606.591, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 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:

20 1.- Un procedimiento para reformar catalíticamente una corriente de alimentación hidrocarbonada con intervalo de ebullición de combustible para motores y con puesta de parafinas, naftenos y aromáticos en el que dicho hidrocarburo se pone en contacto con un catalizador de re



28

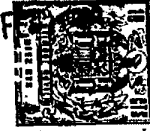
forming que consiste en un soporte refractario y un compo-
 nente metálico de platino en una zona de reforming en con-
 diciones de reforming, caracterizado por disminuir el con-
 tenido de naftenos a un máximo de alrededor del 10 % en
 5 peso de dicho material de alimentación hidrocarbonado y
 después poner en contacto dicho material de alimentación
 con dicho catalizador en forma sulfurada.

2.- Un procedimiento como se reivindica en la
 reivindicación 1 en el que el reforming catalítico de la
 10 corriente de alimentación de hidrocarburo que se realiza
 en una pluralidad de zonas de reforming catalítico que -
 contienen dicho catalizador de reforming, se caracteriza
 además porque los reactores de cola de dichas zonas de re-
 forming contienen dicho catalizador en la referida forma
 15 sulfurada y por pasar dicha corriente de alimentación por
 dichos reactores de cola después de que una parte sustan-
 cial del contenido de nafteno de dicha corriente de ali-
 mentación ha sido convertida en aromáticos en los reacto-
 res iniciales de dicha pluralidad de zonas de reforming.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivin-
 dicaciones 1 y 2 caracterizado además por pasar un com-
 puesto que contiene azufre por dicha zona de reforming pa-
 ra obtener dicho catalizador en dicha forma sulfurada.

4.- Un procedimiento como se reivindica en las
 25 reivindicaciones 1 y 2 caracterizado además por pasar una
 corriente que contiene tiofeno sobre dicho catalizador pa-
 ra obtener dicho catalizador en dicha forma sulfurada.

5.- Un procedimiento como se reivindica en cual-
 quiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado ade-
 30 más porque dicho azufre está presente en cantidad de 0'01



a 2'0 % en peso del catalizador.

5 6.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado además porque dicho soporte refractario se selecciona entre el grupo compuesto por alúmina y derivados de la alúmina, o sílice y derivados de sílice.

10 7.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6 caracterizado además porque dicha corriente de alimentación contiene 35 a 60% en peso de parafinas cuando se introduce en dicho reactor de cola.

15 8.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6 caracterizado además porque dicha pluralidad de reactores son tres reactores de reforming.

20 9.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado además porque una corriente gaseosa rica en hidrógeno se pasa solamente por las zonas de reforming catalítico que contienen dicho catalizador de reforming en la forma no sulfurada pero no por las zonas de reforming que contienen la forma sulfurada de dicho catalizador.

25 10.- Un procedimiento para el reforming catalítico de una corriente de hidrocarburo con intervalo de ebullición de combustible para motores y que contiene parafinas, naftenos y aromáticos sustancialmente como se ha descrito anteriormente con referencia particular a los ejemplos.

30 11.- Un procedimiento para reformar catalíticamente una corriente de alimentación hidrocarbonada.



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

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

28 FEB. 1968

Madrid.

P.A.

Alberto de Elzaburu
Alberto de Elzaburu

22-2-68

PBG.