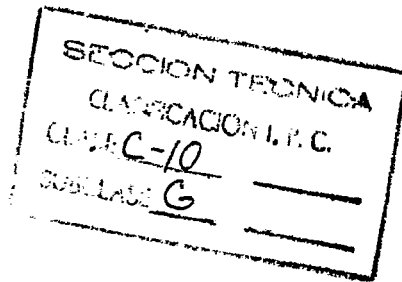


P.- 42.121

Case 1248-A
(Div.)



369157

Memoria descriptiva



5 JUL 1959

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de Estados Unidos~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE
CONVERSION DE HIDROCARBUROS"
(Clase Internacional C10g)



La presente invención se refiere a un nuevo compuesto catalítico y a procedimientos para la fabricación y empleo de dicho compuesto para la activación -- de reacciones de conversión de hidrocarburos. Se ha encontrado que este compuesto catalítico tiene una excepcional actividad y resistencia a la desactivación cuando se emplea en un procedimiento de conversión de hidrocarburos que requiere un catalizador que realiza una función de -- hidrogenación-deshidrogenación emparejada con una función de craqueo. En una realización preferida y específica, -- la presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de reformado de hidrocarburos en el que se utiliza un medio ambiente de reacción sustancialmente exento de agua, juntamente con un nuevo compuesto catalítico que contiene un compuesto del grupo del platino y un componente de renio, formando un compuesto con una base o soporte de alúmina que contiene halógeno combinado.

Hoy día se utilizan ampliamente en muchas industrias, tales como la del petróleo y la petroquímica, compuestos que efectúan una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de craqueo para acelerar una amplia gama de reacciones de conversión de hidrocarburos. En general, se cree que la función de craqueo va -- asociada a un material que actúa como ácido, del tipo de óxido refractario poroso y adsorbente, que típicamente es utilizado como soporte para un componente de metal pesado, tal como los metales, o compuestos de los mismos, de los Grupos V a VIII del Sistema Periódico. La función de hidrogenación-deshidrogenación es atribuida generalmente a este componente de metal.



Estos compuestos catalíticos se emplean --
para acelerar una amplia variedad de reacciones de conver-
sión de hidrocarburos, tales como el craqueado hidrogenan-
te, la isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, --
5 desulfuración, ciclación, alcoholación, polimerización, --
craqueo, isomerización hidrogenante, etc. En muchos ca-
sos, las aplicaciones comerciales de estos catalizadores
son en procedimientos en los que transcurren simultánea--
mente más de una de estas reacciones. Un ejemplo de este
10 tipo de tratamiento es el reformado, en el que una co- --
rriente de alimentación de hidrocarburos que contiene pa-
rafinas y naftenos es sometida a condiciones que favore--
cen la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, la des-
hidrogenación de parafinas a aromáticos, la isomerización
15 de parafinas y naftenos, el craqueado hidrogenante de naf-
tenos y parafinas, y reacciones similares, para producir --
una corriente de producto de alto índice de octano, o ri-
co en compuestos aromáticos. Otro ejemplo es un procedi-
miento de craqueado hidrogenante, en el que se emplean ca-
20 talizadores de este tipo para llevar a cabo una hidroge-
nación y craqueado selectivo de materiales no saturados --
de alto peso molecular, un craqueado hidrogenante selecti-
vo de materiales de alto peso molecular, y otras reaccio-
nes similares, para producir una corriente de material --
25 más aprovechable, generalmente de inferior intervalo de --
ebullición. Otro ejemplo más es un procedimiento de iso-
merización en el que, por ejemplo, una fracción de hidro-
carburos que es relativamente rica en componentes parafi-
nicos de cadena recta es puesta en contacto con un catali-
30 zador de doble función, para obtener una corriente de pro-

ducto rica en compuestos isoparafínicos.



Independientemente de la reacción o procedimiento particular implicado, es de importancia crítica que el catalizador de doble función muestre capacidad no sólo para efectuar inicialmente sus funciones especificadas, sino también que tenga capacidad para efectuarlas satisfactoriamente durante períodos prolongados de tiempo. Las expresiones analíticas utilizadas en la técnica para indicar hasta qué punto un catalizador particular lleva a cabo sus funciones en una reacción particular con hidrocarburos, son la actividad, selectividad, y estabilidad. Para la discusión de la presente Memoria, estas expresiones se definen como sigue: (1) actividad en una medida de la capacidad del catalizador para convertir reactivos de hidrocarburos en productos a un grado especificado de severidad, grado de severidad que significa las condiciones empleadas, es decir temperatura, presión, tiempo de contacto y presencia de diluyentes tales como el H_2 ; (2) la selectividad se refiere al tanto por ciento en peso de los reactivos que son convertidos en el producto y/o productos deseados; (3) la estabilidad se refiere a la velocidad de variación de la actividad y la selectividad, y, evidentemente, cuanto menor velocidad, más estable es el catalizador. En un procedimiento de reformación, por ejemplo, la actividad se refiere comúnmente al grado de conversión que tiene lugar para un material de alimentación dado a un grado de severidad especificado, y típicamente es medida por el índice de octano de la corriente de producto de C_5+ ; la selectividad se refiere al tanto por ciento de rendimiento de C_5+ que es



obtenido a un grado particular de severidad. La estabilidad es considerada a veces igual a la velocidad de cambio de la actividad con el tiempo, y de la selectividad con el tiempo. Generalmente, sin embargo, se lleva a cabo un tratamiento continuo de reformado para obtener un producto de C_5^+ de índice de octano constante, siendo ajustado continuamente el grado de severidad para conseguir este resultado. Además, para este procedimiento, el grado de severidad es variado usualmente ajustando la temperatura de conversión en la zona de reacción, de modo que, de hecho, la velocidad de variación de la actividad se refleja en la velocidad de variación de la temperatura de conversión. Por ello, las variaciones de este último parámetro se consideran frecuentemente como indicación de la estabilidad de la actividad.

Como es bien sabido por los expertos en la técnica, la causa principal de la desactivación, o inestabilidad, observada en estos catalizadores de doble función, cuando son empleados en una reacción de conversión de hidrocarburos, va asociada al hecho de que se forma coque sobre la superficie del catalizador en el transcurso de la reacción. Más específicamente, en estos procedimientos de conversión de hidrocarburos, las condiciones utilizadas típicamente causan la formación de un material carbonoso denso, de alto peso molecular, negro, sólido o semicóolido, que recubre la superficie del catalizador, reduciendo su actividad al evitar que los reaccionantes alcancen los puntos activos. En otras palabras, el rendimiento de este catalizador de doble función es sensible a la presencia de depósitos carbonosos sobre la superfi-



cie del catalizador. Por consiguiente, el principal problema con que se enfrentan quienes trabajan en este campo de la técnica es el desarrollo de compuestos catalíticos más activos y selectivos que no sean tan sensibles a la presencia de estos materiales carbonosos y/o tengan la capacidad de disminuir, o evitar, la formación de estos materiales carbonosos sobre el catalizador. Considerado en términos de los parámetros de rendimiento, el problema es encontrar un catalizador de doble función que tenga superior actividad, selectividad y estabilidad. Para un procedimiento de reformado en particular, el problema se expresa típicamente en términos de desplazar y estabilizar la relación rendimiento-índice de octano del producto de C_5+ , siendo el rendimiento representativo de la selectividad, y el índice de octano proporcional a la actividad.

Se ha encontrado ahora un compuesto catalítico de doble función que posee mayor actividad, selectividad y estabilidad cuando es utilizado en procedimientos de conversión de hidrocarburos tales como la isomerización, isomerización hidrogenante, deshidrogenación, hidrogenación, alcoholación, desalcoholación, ciclación, deshidrociclación, craqueado, craqueado hidrogenante, reformado, y similares. Se ha determinado, en particular, que una combinación sinérgica de un compuesto metálico del grupo del platino y un componente de renio, cuando forma un compuesto con un soporte de alúmina que contiene halógeno, permite perfeccionar sustancialmente el rendimiento de los procedimientos de conversión de hidrocarburos en que normalmente se emplean catalizadores de doble función. Además, y en el caso particular de un procedimien-



to de reformación, este nuevo catalizador, cuando va empa-
rejado con un medio ambiente de reformación sustancialmen-
te exento de agua, permite aumentar aún más marcadamente
la estabilidad del procedimiento.

5 Por consiguiente, es un objeto de la pre-
sente invención proporcionar un catalizador de conversión
de hidrocarburos que tiene superiores características de
rendimiento. Un segundo objeto es proporcionar un catali-
zador que tiene características de realizar una doble fun-
10 ción, que son relativamente insensibles a la deposición -
de materiales hidrocarbonosos sobre el mismo. Otros ob-
jetos son proporcionar métodos de preparación y utiliza-
ción de este compuesto catalítico que aseguran conseguir
y mantener sus propiedades. Otro objeto es proporcionar
15 un catalizador perfeccionado de reformación, que tiene su-
perior actividad, selectividad y estabilidad.

 Según lo dicho, la presente invención pro-
porciona un compuesto catalítico que comprende alúmina, -
un componente metálico del grupo del platino, un componen-
20 te de halógeno, y un componente de renio, estando presen-
tes dichos componentes en cantidades que dan a dicho com-
puesto, en cuando a componentes elementales, de aproxima-
damente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en peso de halógeno,-
de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 % en peso -
25 de metal del grupo del platino, y de aproximadamente 0,05
a aproximadamente 1,0 % en peso de renio.

 La presente invención comprende también --
un procedimiento para preparar un catalizador de conver-
sión de hidrocarburos que realiza una función de hidroge-

30



4

nación-deshidrogenación juntamente con una función de --
craqueo, que comprende formar un compuesto de un componen-
te metálico del grupo del platino, un componente de haló-
geno y un componente de renio con un soporte de alúmina -
5 seca, en proporciones que hacen que el catalizador final
tenga, en cuanto a componentes elementales, de aproxima-
damente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en peso de halógeno, --
de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 % en peso de
metal del grupo del platino, y de aproximadamente 0,05 a
10 aproximadamente 1,0 % en peso de renio, y después secar -
y calcinar el compuesto resultante.

Una característica preferida de la inven- --
ción es que el compuesto catalítico es pre-reducido en --
condiciones sustancialmente exentas de agua, antes de su
15 empleo en la conversión de hidrocarburos.

Según otra característica preferida, un -
componente de azufre es combinado con el compuesto cata- --
lítico pre-reducido en una proporción de desde aproxima- --
damente 0,05 a aproximadamente 0,5 % en peso del com- --
20 puesto.

La invención proporciona también un proce-
dimiento para la conversión de un hidrocarburo, que com- --
prende poner en contacto el hidrocarburo, a temperatura -
y presión elevadas y en presencia de hidrógeno, con un --
25 compuesto catalítico que comprende alúmina, un componen- --
te metálico del grupo del platino, un componente de haló-
geno, y un componente de renio, estando presentes dichos
componentes en cantidades que hacen que el compuesto cita-
do tenga, en cuanto a componentes elementales, de aproxi-
30 madamente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en peso de halógeno,



de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 % en peso de metal del grupo del platino, y aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 % en peso de renio.

5 Según una realización preferida del procedimiento, una fracción de gasolina es reformada poniéndola en contacto, en condiciones de reformado que incluyen un medio ambiente sustancialmente exento de agua, y en presencia de hidrógeno, con el catalizador antedicho, produciendo así un producto reformado de alto índice de octano.

10 Otras características de la presente invención se refieren a los ingredientes catalíticos preferidos, a la concentración de los componentes en el catalizador, métodos adecuados de preparación del catalizador, condiciones de trabajo para su empleo en procedimientos de conversión de hidrocarburos, y otras particulares que se indican en la discusión detallada que sigue.

20 Como se ha indicado anteriormente, el catalizador de la presente invención comprende alúmina que tiene combinada consigo un componente del grupo del platino, un componente de renio y un componente de halógeno. Considerando primero la alúmina empleada en la presente invención, se prefiere que el material de alúmina sea un soporte poroso y adsorbente con un área superficial de desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 500 m²/g., o más. Son materiales de alúmina adecuados las alúminas cristalinas conocidas como alúmina gamma, alúmina eta, y alúmina ceta, dando los mejores resultados la alúmina gamma. El soporte de alúmina puede contener además proporciones pequeñas de otros óxidos inorgánicos

25

30



refractarios conocidos, tales como la sílice, óxido de --
circonio, óxido de magnesio, y similares. No obstante, --
el soporte preferido es alúmina gamma sustancialmente pu-
ra. Concretamente, un soporte especialmente preferido --
5 tiene una densidad aparente de desde aproximadamente 0,30
g/cc a aproximadamente 0,70 g/cc, y unas características
tales de área superficial que el diámetro medio de poro --
es desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 300 --
angstroms, el volumen de poros es desde aproximadamente --
10 0,10 hasta aproximadamente 1,0 ml/g, y el área superfi- --
cial es desde aproximadamente 100 a aproximadamente 500
m²/g.

El soporte de alúmina puede ser preparado
sintéticamente de cualquier manera adecuada, o ser natu--
15 ral. Cualquiera que sea el tipo de alúmina empleado, pue
de ser activada antes de su empleo por medio de uno o más
tratamientos, incluyendo el secado, la calcinación, ac- --
ción del vapor de agua, etc, y puede estar en una forma --
conocida como alúmina activada, alúmina activada comer- --
20 cial, alúmina porosa, gel de alúmina, etc. El soporte --
de alúmina puede ser preparado, por ejemplo, añadiendo un
reactivo alcalino adecuado, tal como el hidróxido de amo-
nio, a una sal de aluminio, tal como el cloruro de alu--
minio, nitrato de aluminio, o similar, en cantidad neces-
25 ria para formar un gel de hidróxido de aluminio, que por
secado y calcinación es convertido en alúmina. Puede --
darse a la alúmina cualquier forma deseada, tal como esfe-
ras, píldoras, tortas, extruídos, polvos o gránulos. Pa-
ra el objeto de la presente invención, una forma de la --
30 alúmina particularmente preferida es la esfera. Pueden --



5 fabricarse continuamente esferas de alúmina por el conocido método de la gota de aceite, que comprende formar un hidrosol de alúmina por cualquiera de los métodos conocidos por la técnica, y preferiblemente haciendo reaccionar metal de aluminio con ácido clorhídrico, combinando el hidrosol con un agente gelificante adecuado, y dejando gotear la mezcla resultante en un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas. Las gotitas de la mezcla permanecen en el baño de aceite hasta que solidifican y forman esferas de hidrogel. Después, las esferas son retiradas continuamente del baño de aceite, y usualmente son sometidas a tratamientos específicos de envejecimiento en aceite y en una disolución amoniacal, para mejorar más sus características físicas. Las partículas gelificadas y envejecidas resultantes son después lavadas y secadas a una temperatura relativamente baja de desde aproximadamente 149° C a aproximadamente 204° C, y sometidas a un procedimiento de calcinación a una temperatura desde aproximadamente 454° C hasta aproximadamente 704° C durante un período de aproximadamente 1 a 20 horas. Este tratamiento lleva a cabo la conversión del hidrogel de alúmina en la correspondiente alúmina gamma cristalina.

Un constituyente esencial del catalizador de la presente invención es un componente de halógeno. Aunque no es completamente conocido el sistema químico de la asociación del componente de halógeno con el soporte de alúmina, es usual en la técnica considerar al componente de halógeno combinado con el soporte de alúmina, o con los demás ingredientes del catalizador. Este halógeno combinado puede ser o bien flúor, cloro, yodo, bromo



o mezclas de ellos. De ellos, el flúor, y particularmen-
te el cloro son preferidos para los fines de la presente
invención. El halógeno puede ser añadido al soporte de -
alúmina de cualquier manera adecuada, bien durante la pre-
5 paración del soporte, o antes o después de la adición de
los componentes metálicos catalíticamente activos. El ha-
lógeno puede ser añadido, por ejemplo, en cualquier fase -
de la preparación del soporte, o al soporte calcinado, en
forma de una disolución acuosa de un ácido tal como el --
10 fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de -
hidrógeno, etc. El componente de halógeno, o una parte -
de él, puede ser combinado con la alúmina durante la im-
pregnación de esta última con el componente del grupo del
platino, por ejemplo utilizando una mezcla de ácido cloro
15 platínico y cloruro de hidrógeno. En otro caso, el hidro-
sol de alúmina que típicamente es empleado para formar el
componente de alúmina, puede contener halógeno y así con-
tribuir al menos a una parte del componente de halógeno -
del compuesto final. En cualquier caso, el halógeno está
20 combinado con el soporte de alúmina de tal manera que de
como resultado un compuesto final que contiene desde apro-
ximadamente 0,1 % a aproximadamente 1,5 % en peso, y pre-
feriblemente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente - -
0,9 % en peso de halógeno, calculado como elemento.

25 Como se ha dicho anteriormente, el catali-
zador de la presente invención contiene también un compo-
nente metálico del grupo del platino. Aunque la presen-
te invención se refiere directamente a un compuesto cata-
lítico que contiene platino (y al procedimiento para uti-
30 lizarlo), se consideran incluidos otros metales del grupo
del platino, tales como el paladio, rodio, rutenio, etc.



4 J

El componente metálico del grupo del platino, tal como el platino, puede encontrarse en el compuesto catalítico final en forma de un compuesto tal como un óxido, sulfuro, halogenuro, o similar, o en estado elemental. En general, la proporción del componente metálico del grupo del platino presente en el catalizador final es pequeña comparada con las cantidades de los demás componentes combinados con él. Concretamente, el componente metálico del grupo del platino comprende generalmente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 % en peso del compuesto catalítico final, calculado como elemento. Se obtienen resultados excelentes cuando el catalizador contiene desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,9 por ciento en peso del metal del grupo del platino.

El componente del grupo del platino puede ser incorporado en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada, por ejemplo por coprecipitación o cogelificación con el soporte de alúmina, por cambio de iones con el soporte de alúmina y/o el hidrogel de alúmina, o por impregnación del soporte de alúmina y/o el hidrogel de alúmina en cualquier fase de su preparación, y o bien antes o después de la calcinación del hidrogel de alúmina. El método preferido de preparar el catalizador comprende la utilización de un compuesto soluble en agua del metal del grupo del platino para impregnar el soporte de alúmina. Por ejemplo, puede ser añadido platino al soporte mezclando este último con una disolución acuosa de ácido clorplatínico. Pueden emplearse otros compuestos de platino solubles en agua en forma de disoluciones de im-

30

pregnación, incluyendo por ejemplo el cloroplatinato de amonio, cloruro de platino, y dinitro diamino platino. Se prefiere la utilización de un compuesto de platino-cloro, tal como el ácido cloroplatínico, ya que facilita la incorporación tanto del componente de platino como de al menos una pequeña parte del componente de halógeno en una sola operación. Generalmente se añade también cloruro de hidrógeno a la disolución de impregnación, para facilitar aún más la incorporación del componente de halógeno. Además, generalmente se prefiere impregnar el soporte una vez que ha sido calcinado, para hacer mínimo el riesgo de eliminar por lavado los valiosos compuestos del metal de platino. No obstante, en algunos casos puede ser ventajoso impregnar el soporte cuando se encuentra en estado gelificado. Después de la impregnación, el soporte impregnado resultante es secado y sometido a una técnica de oxidación o calcinación a alta temperatura, idéntica a la anteriormente explicada en la Memoria al hacer la descripción de la preparación del soporte de alúmina.

Otro constituyente esencial del catalizador de la presente invención es el componente de renio. Este componente puede estar presente en forma de metal elemental, de compuesto químico, tal como el óxido, sulfuro o halogenuro, o en asociación física o química, con el soporte de alúmina y/o los demás componentes del catalizador. Generalmente, el componente de renio es empleado en una proporción que da como resultado un compuesto catalítico final que contiene desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 1,0 % en peso de renio, calculado como metal elemental. El componente de renio puede ser



incorporado en el compuesto catalítico de cualquier mane-
ra adecuada y en cualquier fase de la preparación del ca-
talizador. Como norma general, es aconsejable introdu- -
cir el renio en una operación posterior de la preparación,
5 con el fin de que el caro metal no se pierda a causa del
tratamiento subsiguiente, que implica operaciones de la--
vado y purificación. El procedimiento para incorporar --
el componente de renio puede comprender la impregnación -
del soporte de alúmina bien antes, durante, o después - -
10 de la adición de los demás componentes citados anterior--
mente. En algunos casos, la disolución de impregnación -
puede ser una disolución acuosa de una sal de renio ade--
cuada, tal como el per-renato de amonio, per-renato de --
sodio, per-renato de potasio, y sales similares. Además,
15 pueden emplearse disoluciones acuosas de halogenuros de -
renio, tales como el cloruro, si se desea. Sin embargo,-
la disolución de impregnación preferida es una disolu- -
ción acuosa de ácido per-rénico. En general, el componen-
te de renio puede ser impregnado antes o después de ser -
20 añadido al soporte el componente metálico del grupo del -
platino, o al mismo tiempo que él. Sin embargo, se ha --
comprobado que los mejores resultados se consiguen cuando
el componente de renio es impregnado simultáneamente con
el componente del grupo del platino. De hecho, una diso-
25 lución de impregnación preferida contiene ácido cloropla-
tínico, cloruro de hidrógeno y ácido per-rénico.

Se obtiene un compuesto catalítico especial-
mente preferido cuando la relación en peso entre el com-
ponente de renio y el componente del grupo del platino --
30 (calculados como elementos) se encuentra en el intervalo



de desde aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 2,75:

1. Esto es particularmente exacto cuando el peso combina
 do del componente de renio más el componente del grupo --
 del platino en el compuesto catalítico se encuentra en --
 el intervalo de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamen
 te 1,5 % en peso, y más preferiblemente desde aproximada
 mente 0,4 hasta aproximadamente 1,0 % en peso, calculado
 en cuanto a elementos. Según ello, son ejemplos de com
 puestos catalíticos especialmente preferidos los que con
 tienen: 0,1 % en peso de Re + 0,65 % en peso de Pt; - -
 0,2 % en peso de Re + 0,55 % en peso de Pt; 0,375 % en -
 peso de Re + 0,375 % en peso de Pt; 0,55 % en peso de --
 Re + 0,20 % en peso de Pt; y 0,65 % en peso de Re + 0,10
 % en peso de Pt.

Independientemente de la forma en que los
 componentes del catalizador están combinados con el sopor
 te de alúmina, el catalizador final será generalmente se
 cado a una temperatura de des aproximadamente 93° C hasta
 aproximadamente 316° C, durante un período de desde apro
 ximadamente 2 a 24 horas o más, y finalmente calcinado --
 a una temperatura de aproximadamente 371° C a aproxima
 damente 593° C, durante un período de desde aproximadamente
 0,5 a 10 horas, y preferiblemente desde aproximadamente 1
 a 5 horas.

Se prefiere que el compuesto catalítico --
 calcinado resultante sea sometido a una reducción en con
 diciones sustancialmente exentas de agua antes de su em
 pleo en la conversión de hidrocarburos. Esta operación -
 está destinada a asegurar una dispersión uniforme y fina
 mente dividida de los componentes metálicos en toda la --



masa del soporte de alúmina. En esta operación se utiliza como agente reductor, preferiblemente, hidrógeno sustancialmente puro y seco (es decir, que contiene menos de 5 ppm en vol. de H₂O). El agente reductor es puesto en contacto con el catalizador calcinado a una temperatura de aproximadamente 427° C a aproximadamente 649° C, y durante un período de aproximadamente 0,5 a 10 horas o más, y, en cualquier caso, durante un tiempo que sea efectivo para reducir sustancialmente ambos componentes metálicos a su estado elemental. Este tratamiento de reducción puede ser efectuado in situ como parte de la operación de arranque (es decir, en la cámara de reacción en la que ha de emplearse), si se toman precauciones para pre-secar la instalación hasta un estado sustancialmente exento de agua si se emplea hidrógeno sustancialmente desprovisto de agua.

Aunque no es esencial, es beneficioso que el compuesto catalítico reducido resultante sea sometido, en algunos casos, a una operación de presulfuración, destinada a incorporar en el compuesto catalítico desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,50 % en peso de azufre, calculado en forma elemental. Preferiblemente, este tratamiento de presulfuración tiene lugar en presencia de hidrógeno y un compuesto adecuado que contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de peso molecular inferior, sulfuros orgánicos, y similares. Este procedimiento comprende tratar el catalizador reducido con un gas sulfurante, tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que tiene aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno, en con-



diciones que efectúan la deseada incorporación de azufre, que generalmente comprenden una temperatura entre aproximadamente 10° C y aproximadamente 593° C, o más.

Según la presente invención, un material -
5 de alimentación de hidrocarburos, e hidrógeno, son puestas en contacto con un catalizador del tipo descrito anteriormente, en una zona de conversión de hidrocarburos. Este contacto puede ser realizado empleando el catalizador en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, un sistema de lecho fluidizado, o en una operación -
10 de tipo discontinuo. Sin embargo, por el peligro de perder por desgaste el valioso catalizador y por las conocidas ventajas de operación, se prefiere emplear un sistema de lecho fijo. En este sistema, un gas rico en hidrógeno, y el material de alimentación, son precalentados --
15 por cualquier medio adecuado de calentamiento hasta la temperatura de reacción deseada, y después son introducidos en una zona de conversión que contiene un lecho fijo del tipo de catalizador anteriormente descrito en la Memoria. Se entiende que la zona de conversión puede comprender uno o más dispositivos independientes de reacción, con medios adecuados entre ellos para asegurar que es mantenida la temperatura deseada de conversión a la entrada de cada dispositivo de reacción. Los reaccionantes pueden ser puestos en contacto con el lecho de catalizador -
25 bien en circulación ascendente, descendente o radial, prefiriéndose esta última. Además, los reaccionantes pueden estar en fase líquida, en fase mixta de líquido-vapor, o en fase de vapor, cuando entran en contacto con el catalizador, obteniéndose los mejores resultados en la fase de
30



vapor.

5 Cuando el catalizador de la presente invención es utilizado en una operación de reformado, el sistema de reformado comprende una zona de reformado que contiene un lecho fijo del tipo de catalizador anteriormente detallado. Esta zona de reformado puede estar constituida por uno o más dispositivos separados de reacción, con medios adecuados de calentamiento entre ellos, para compensar la naturaleza endotérmica de las reacciones que tienen lugar en cada lecho de catalizador. La corriente de alimentación de hidrocarburos que es introducida en el sistema de reformado comprende fracciones de hidrocarburos que contienen naftenos y parafinas que hierven en el intervalo de la gasolina. Los materiales de alimentación preferidos son los que constan esencialmente de naftenos y parafinas, aunque en algunos casos puede haber presentes también compuestos aromáticos y/o olefinas. Una clase preferida de materiales de alimentación comprende las gasolinas de obtención directa, gasolinas naturales, gasolinas sintéticas, y similares. Por otro lado, frecuentemente es ventajoso introducir gasolinas craqueadas térmica o catalíticamente, o fracciones de las mismas de punto de ebullición superior, denominadas naftas pesadas. También pueden emplearse ventajosamente mezclas de gasolinas directas y gasolinas craqueadas. El material de alimentación de gasolina puede ser una gasolina de máximo intervalo de ebullición, con un punto inicial de ebullición de desde aproximadamente 10° hasta aproximadamente 66° C, y un punto final de ebullición en el intervalo de desde --
25 aproximadamente 163° C hasta aproximadamente 219° C, o --
30



puede ser una fracción seleccionada de la misma, que generalmente es una fracción de intervalo superior de ebullición denominada comúnmente nafta pesada, por ejemplo una nafta que hierve en el intervalo desde el C_7 hasta $204^{\circ}C$.

5 En algunos casos, también es ventajoso introducir hidrocarburos puros o mezclas de hidrocarburos que han sido extraídos de destilados de hidrocarburos, por ejemplo una parafina de cadena lineal, que han de ser convertidos en compuestos aromáticos. Se prefiere que estos materiales
10 de alimentación sean sometidos a métodos convencionales de pretratamiento, si es necesario, para eliminar de ellos sustancialmente todas las sustancias contaminantes sulfurosas, nitrogenadas, y que produzcan agua.

En otras realizaciones de conversión de
15 hidrocarburos, el material de alimentación es del tipo convencional normalmente empleado para el tipo particular de conversión que se efectúa. Por ejemplo, en una realización de isomerización, el material de alimentación puede ser un material parafínico rico en parafinas normales de C_4 a C_8 , o un material rico en butano normal, o un material rico en n-hexano, etc. En realizaciones de craqueado hidrogenante, el material de alimentación puede ser un gasoil, tal como un gasoil directo pesado, un aceite de ciclo craqueado pesado, o similar. Además, pueden ser isomerizados convenientemente compuestos alcohilaromáticos empleando el catalizador de la presente invención.
25 De igual modo, pueden ser convertidos hidrocarburos puros, o sustancialmente puros, en productos más valiosos, empleando el catalizador de la presente invención en cualquiera de los procedimientos de conversión de hidrocarburos
30



ros que son activados por un catalizador de doble función.

Una característica esencial del procedimiento de la presente invención es, cuando es aplicado en una operación de reformado, que el compuesto catalítico es empleado en un ambiente sustancialmente exento de agua. Es importante que la concentración total de agua que entre en la zona de reformado procedente de cualquier fuente sea mantenida en no más de 50 partes por millón en peso (ppm.) expresada como peso de agua equivalente en el material de alimentación. ("Equivalente de agua" quiere decir el agua presente en forma de agua, más el agua que puede ser formada por sustancias precursoras de la misma presentes en el material de alimentación). En general, esto puede conseguirse por control cuidadoso del agua presente en el material de alimentación y la corriente de hidrógeno. El material de alimentación puede ser secado empleando cualquier medio de secado adecuado, tal como un sólido adsorbente convencional que tiene alta selectividad para el agua, por ejemplo alúminosilicatos cristalinos de sodio o calcio, gel de sílice, alúmina activada, tamices moleculares, sulfato de calcio anhidro, sodio de alta área superficial, o adsorbentes similares. De modo similar, el contenido de agua del material de alimentación puede ser ajustado por medio de operaciones de fraccionamiento adecuadas en una columna de fraccionamiento o dispositivo similar. Y en algunos casos puede emplearse ventajosamente una combinación de secado por medio de un adsorbente y secado por destilación, para llevar a cabo una separación casi completa del agua del material



de alimentación. Preferiblemente, el material de alimentación es secado hasta una concentración correspondiente a menos de 20 ppm. de equivalente de H₂O. En general, se prefiere secar la corriente de hidrógeno que entra en la zona de conversión de hidrocarburos hasta una concentración de aproximadamente 10 ppm. en volumen de agua, o menos. Esto puede efectuarse convenientemente poniendo en contacto la corriente de hidrógeno con un desecante adecuado, tal como los citados anteriormente.

En una operación de reformación, una corriente de efluente es descargada de la zona de reformación y hecha pasar, a través de un medio de condensación, a una zona de separación, mantenida típicamente a aproximadamente 10² C, en la que un gas rico en hidrógeno es separado de un producto líquido de alto índice de octano, denominado comúnmente un producto de reformación. Preferiblemente, al menos una parte del gas rico en hidrógeno es hecha pasar a través de una zona de adsorción que contiene un adsorbente selectivo para el agua. La corriente de hidrógeno resultante, sustancialmente exenta de agua, es devuelta de nuevo como reciclo, por medio de sistemas compresores adecuados, a la zona de reformación. La fase líquida procedente de la zona de separación es tratada comúnmente en un sistema de fraccionamiento, para ajustar su concentración de butano, y así regular la volatilidad del producto de reformación resultante.

Las condiciones empleadas en las otras muchas operaciones de conversión de hidrocarburos comprendidas en el objeto de la presente invención son las utilizadas comúnmente para la reacción particular, o combinación



de reacciones, que ha de llevarse a cabo. Por ejemplo, -
las condiciones de isomerización de hidrocarburos alcohol-
aromáticos comprenden : una temperatura de aproximadamen-
te 0° C a aproximadamente 538° C; una presión de desde
5 la atmosférica hasta aproximadamente 102 atmósferas mano-
métricas; una relación molar de hidrógeno a hidrocarbu-
ro de desde aproximadamente 0,5 :1 a aproximadamente - -
201:1, y una velocidad espacial horaria de líquido - -
(VEHL) (calculado como el volumen líquido de material de
10 alimentación puesto en contacto con el catalizador, por -
hora, dividido por el volumen de zona de conversión que -
contiene catalizador) de desde aproximadamente 0,5 a 20.-
De modo similar, las condiciones de craqueado hidrogenan-
te incluyen : una presión manométrica de desde aproxima-
15 damente 34 atmósferas a aproximadamente 204 atmósferas; -
una temperatura de desde aproximadamente 204° C hasta - -
aproximadamente 482° C; una VEHL de desde aproximadamen-
te 0,1 hasta aproximadamente 10; y proporciones de circu-
lación de hidrógeno de 178 a 1.780 metros cúbicos por ki-
20 lolitro de material de alimentación.

En la realización de reformado de la pre-
sente invención la presión utilizada se selecciona en el
intervalo de desde aproximadamente 3,4 atms. manométricas
hasta aproximadamente 68 atms. manométricas, estando la -
25 presión preferida entre aproximadamente 6,8 atms. manomé-
tricas y aproximadamente 40,8 atms. manométricas. Una -
ventaja particular del procedimiento de reformación de la
presente invención es que permite una operación estable -
a presiones inferiores a las utilizadas hasta ahora con -
30 éxito en los sistemas de reformación denominados "conti-

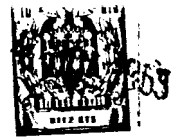
nuos" (es decir, reformación durante períodos de desde .
aproximadamente 5,25 a aproximadamente 70 ó más kilolitros
de carga por kilogramo de catalizador, sin regeneración).
Dicho de otro modo, el catalizador de la presente inven-
5 ción, asociado con un medio ambiente de reformación, sus-
tancialmente exento de agua, permite llevar a cabo una --
operación de un sistema continuo de reformación a presión
inferior (o sea, de 6,8 a 23,8 atms. manométricas), y du-
rante aproximadamente igual o mayor vida del catalizador,
10 hasta su regeneración, que la que ha sido conseguida has-
ta ahora con catalizadores convencionales a presiones su-
periores (es decir, de 27,2 a 40,8 atms. manométricas). -
Por otra parte, la característica de estabilidad de la --
presente invención permite llevar a cabo operaciones de -
15 reformación a presiones de 27,2 a 40,8 atms. manométricas, para conseguir una vida del catalizador, hasta su --
regeneración, sustancialmente mayor.

De modo similar, la temperatura requerida
para una reformación óptima es generalmente inferior a la
20 requerida para una operación de reformación similar en --
la que se emplea un catalizador de alta calidad de la téc-
nica anterior. Esta importante y deseable característica
de la presente invención es consecuencia de la mayor se-
lectividad del catalizador de la presente invención para
25 las reacciones de mejora del índice de octano, que son in-
ducidas preferiblemente en una operación típica de refor-
mación. Según esto, la presente invención requiere, para
conseguir una reformación óptima, una temperatura en el -
intervalo de desde aproximadamente 427° C a aproximadamen-
30 te 593° C, y preferiblemente en el intervalo de desde - -



aproximadamente 482° C a aproximadamente 466° C. La selección inicial de la temperatura en este amplio intervalo se hace primordialmente en función del octano deseado del reformación producido, teniendo en cuenta las características del material de alimentación y del catalizador. Después, la temperatura es aumentada lentamente durante la operación para compensar la inevitable desactivación que tiene lugar, y proporcionar un producto de índice de octano constante. Una ventaja de la presente invención es que la velocidad a que la temperatura ha de ser aumentada, para mantener un producto de índice de octano constante, es sustancialmente inferior para el catalizador de la presente invención que para un catalizador de reformación de alta calidad fabricado de exactamente la misma forma que el catalizador de la presente invención, salvo en que se omite el componente de renio. Además, cuando se utiliza el catalizador de la presente invención, la pérdida de rendimiento de C₅+ para un dado aumento de temperatura es sustancialmente menor que con un catalizador de reformación de alta calidad de la técnica anterior.

Según el procedimiento de reformación de la presente invención, es suministrado hidrógeno suficiente para proporcionar desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 20 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo que entra en la zona de reformación, obteniéndose excelentes resultados cuando son suministrados desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo: De modo similar, la VEHL utilizada en el reformado es seleccionada en el intervalo de aproxi



madamente 0,1 a aproximadamente 10,0, prefiriéndose un va-
lor en el intervalo de desde aproximadamente 1,0 hasta --
aproximadamente 5,0. De hecho, una ventaja más de la pre-
sente invención es que, para el mismo grado de severidad,
5 permite efectuar operaciones a superior VEHL que la que --
normalmente puede alcanzarse en un procedimiento de refor-
mación estable y continuo con un catalizador de reforma-
ción de alta calidad de la técnica anterior. Se cree que
esta inesperada propiedad del catalizador de la presente
10 invención es una consecuencia de su desusada respuesta a
las variaciones de temperatura. Ordinariamente, cuando --
se emplean catalizadores de reformado convencionales a un
grado especificado de severidad, es necesario trabajar --
a baja temperatura y baja VEHL, porque la reacción del ca-
15 talizador ante una temperatura superior es un craqueado --
hidrogenante notablemente mayor, con la correspondiente --
disminución en la producción de C_5+ . No obstante, el ca-
talizador de la presente invención no reacciona a las tem-
peraturas superiores de la forma esperada, ya que la pro-
20 porción de craqueado hidrogenante observada a la misma --
temperatura es significativamente inferior a la observada
con los catalizadores convencionales de reformación. Por
consiguiente, el catalizador de la presente invención per-
mite conseguir un grado dado de severidad trabajando a --
25 una temperatura superior y a mayor VEHL que las hasta aho-
ra posibles en un procedimiento continuo de reformación.
Esta última ventaja es de enorme importancia económica, --
porque permite que un procedimiento de reformación traba-
je a la misma capacidad de producción con menos existen-
30 cias almacenadas de catalizador que las hasta ahora nece-
sarias con los catalizadores convencionales de reforma- --



ción, y sin sacrificio alguno de la vida del catalizador hasta su regeneración.

5 Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más la preparación del compuesto catalítico de la presente invención, y su empleo en la conversión de hidrocarburos. Se entiende que los ejemplos se dan con el único objeto de ilustrar, y no han de ser considerados como limitativos del objeto y espíritu amplios de las reivindicaciones anexas.

10

EJEMPLO I

15 En este ejemplo se demuestran las ventajas a la operación preferida de pre-reducción en seco utilizada en la preparación del catalizador de la presente invención, comparando los resultados obtenidos con una reducción en seco y con una reducción en estado húmedo. Este último caso, como es sabido por los expertos en la técnica, es el que se da típicamente cuando un catalizador de conversión es puesto a trabajar por primera vez comercialmente, sin intento alguno de regular la concentración de agua en la instalación de conversión.

20 Es preparado, como se explica a continuación, un material de soporte de alúmina que comprende esferas de 1,6 mm; es formado un sol de cloruro de hidroxil aluminio disolviendo gránulos de aluminio en ácido clorhídrico; añadiendo al sol hexametilentetramina; gelificando la disolución resultante haciéndola gotear en un baño de aceite, para formar partículas de un hidrogel

30



de alúmina; envejeciendo y lavando las partículas resul-
tantes; y, finalmente, secando y calcinando las partícu-
las envejecidas y lavadas, para formar partículas de alú-
mina gamma que contienen aproximadamente 0,3 % en peso de
5 cloruro combinado. Se dan detalles adicionales de este -
método en la Patente de los EE.UU. Nº 2.620.314.

Las partículas de alúmina gamma resultan--
tes son puestas después en contacto con una disolución de
impregnación que contiene ácido clorplatínico, cloruro de
10 hidrógeno y ácido per-rénico, en proporciones quedan un -
compuesto final que contiene 0,60 % en peso de platino, -
0,2 % en peso de renio, y 0,85 % en peso de cloruro combi-
nado, todos ellos calculados como elementos. Las esferas
impregnadas son secadas después a una temperatura de - -
15 149° C durante aproximadamente una hora, y calcinadas en
una atmósfera de aire a una temperatura de aproximadamente
524° C durante aproximadamente 1 hora.

Las partículas impregnadas resultantes son
divididas después en dos grupos, A y B. El grupo A es so-
20 metido después a un pretratamiento de reducción en estado
húmedo poniéndolas en contacto con una corriente de hidró-
geno que contiene aproximadamente 500 ppm. en volumen de
H₂O, a una temperatura de aproximadamente 549° C, una pre-
sión ligeramente superior a la atmosférica, y un caudal -
25 de la corriente de hidrógeno a través de las partículas de
catalizador que da una velocidad espacial horaria de gas
(VEHG) de aproximadamente 720. Este contacto es continua-
do durante aproximadamente una hora. Al ser sometida una
muestra de este catalizador a análisis por rayos X, se --
30 comprueba que contiene cristalitas metálicos de un tamaño



4 J
medio de 200 Angstroms. El catalizador resultante es deno-
minado catalizador A.

5 Las partículas del grupo B son después re-
ducidas por medio de una corriente de hidrógeno sustancial-
mente exenta de agua (o sea, que contiene menos del 1 --
ppm. en volumen de H₂O) en condiciones idénticas a las --
dadas anteriormente. El catalizador resultante es deno-
minado catalizador B. El análisis por rayos X de una --
10 muestra de este catalizador indica que contiene cristali-
tos metálicos de un tamaño medio de menos de aproximada-
mente 50 Angstroms.

Después, los catalizadores A y B son some-
tidos separadamente a un ensayo de evaluación de alta se-
veridad, destinado a determinar su actividad, selectivi-
15 dad y estabilidad relativas en la conversión de hidrocar-
buros. Este ensayo consiste en poner en contacto un ma-
terial de alimentación, cuyo punto de ebullición está en
el intervalo de aproximadamente 93° C a 204° C, y que tie-
ne un bajo índice de octano, de aproximadamente 50, T-1 -
20 neto (método de ensayo ASTM número D908-65), en presen-
cia de hidrógeno, con el catalizador, en una instalación
de reformación a escala de laboratorio que comprende un -
dispositivo de reacción que contiene el catalizador, una
zona de separación de hidrógeno, una columna desbutaniza-
25 dora, y medios adecuados de calentamiento, condensación y
bombeo, etc.

En la instalación, una corriente de reci-
clo de hidrógeno y el material de alimentación son mezcla-
dos y calentados hasta la temperatura deseada de conver-
30 sión. La mezcla resultante es hecha pasar después hacia



4

abajo a través de un dispositivo de reacción que contiene el catalizador en forma de lecho fijo. Después es descargada una corriente de efluente de la parte inferior del dispositivo de reacción, enfriada hasta aproximadamente 5 13° C, y hecha pasar a una zona de separación, en la que una fase gaseosa rica en hidrógeno se separa de una fase líquida. Una parte de la fase gaseosa es reciclada continuamente para mantener la relación molar deseada de hidrógeno a hidrocarburo, y el exceso es separado conforme a 10 la presión de la instalación, y recuperada como gas del separador en exceso. La fase líquida descargada de la zona de separación es hecha pasar a la columna desbutanizadora, en la que las fracciones ligeras son extraídas como cabezas, y una corriente de C₅+ es recuperada como producto de colas. 15

Las condiciones empleadas en ambos ensayos son : una temperatura de entrada al dispositivo de reacción de 510° C, una presión de salida del dispositivo de reacción de 6,8 atmósferas manométricas, una VEHL de 1,5, 20 y una relación molar de 10 a 1, de H₂ a hidrocarburo que entra en el dispositivo de reacción. Después de un período de ajuste de cuatro horas, se obtienen los resultados de la Table I en un ensayo de 20 horas.

25

30



TABLA I- RESULTADOS DEL ENSAYO DE COMPARACION
DE REFORMADO

<u>Catalizador</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
5 Índice de octano R-1 neto del producto	90,3	101,4
Comp. aromáticos, % en vol. del material de alimentación.	42,0	60,0
C ₅₊ , % en vol. del material de alimentación	70,2	76,1
10 Hidrógeno, m ³ /Kl. de mat. de alimentación	231	267

De estos datos se deducen evidentemente los efectos beneficiosos de la reducción en seco, como se manifiesta por la notable mayor actividad del catalizador B, medida por el índice de octano del producto, y por el aumento significativo en selectividad medida por la producción de C₅₊ y por la producción de hidrógeno. De modo similar, la producción relativa de compuestos aromáticos de los dos catalizadores indica una mayor deshidrociclación para el catalizador B.

EJEMPLO II

En este ejemplo se presentan los resultados de una serie de ensayos de evaluación muy rigurosos, llevados a cabo con el catalizador de la presente invención y con un catalizador preparado de exactamente la misma manera, salvo en que el renio no fué incorporado en este último catalizador. Estos ensayos están proyectados de mo-



1969

do que se somete al catalizador a condiciones que aceleran cualquier diferencia de inestabilidad que pudiera haber.

Es preparada una serie de catalizadores según el procedimiento dado en el Ejemplo I. No obstante, la concentración de los distintos componentes de la disolución de impregnación es variada, para ajustar la concentración de los componentes metálicos de los catalizadores finales a los valores dados en la Tabla II. Todos los catalizadores fueron sometidos a la operación de pre-reducción en seco del Ejemplo I.

TABLA II - COMPOSICIONES DE LOS CATALIZADORES,
% EN PESO

Catalizador	PT	Re	Cl
C	0,75	0	0,85
D	0,75	0,1	0,84
E	0,75	0,2	0,83
F	0,55	0,2	0,81

El catalizador C es representativo de los catalizadores de doble función de alta calidad de la técnica anterior, y se incluye en la tabla con fines de comparación. Los demás catalizadores representan los catalizadores de la presente invención.

Estos catalizadores son sometidos separadamente a un ensayo de reformado con una nafta pesada de Kuwait con las propiedades mostradas en la Tabla III:



TABLA III - ANALISIS DE LA NAFTA PESADA

DE KUWAIT

5	Peso específico (15,6°C/15,6°C)	0,7375
	Punto inicial de ebullición, °C	84
	Punto de ebullición del 10%, °C	96
	Punto de ebullición del 50%, °C	124
	Punto de ebullición del 90%, °C	161
10	Punto final de ebullición, °C	182
	Azufre, ppm. en peso	0,5
	Nitrógeno, ppm. en peso	0,1
	Comp. aromáticos, % en vol.	8
	Parafinas, % en vol.	71
15	Naftenos, % en vol.	21
	Agua, ppm.	5,9
	Nº de octano F-1 neto	40,0

20 Todos estos ensayos son efectuados en un sistema de reformación que es sustancialmente idéntico, tanto en diagrama de flujo como en estructura, al descrito en el Ejemplo I, con la excepción de que en este caso se utiliza, en la conducción de hidrógeno de recicló, un adsorbente de sodio de elevada área superficial, para separar del mismo sustancialmente toda el agua. Así pues, todos estos experimentos son efectuados a un contenido de agua equivalente de aproximadamente 5,9 ppm. de H₂O que entra en la zona de reformación, basadas en la nafta introducida en la misma.

30 Además, todos los experimentos son realiza



dos a una presión manométrica de 6,8 atmósferas, empleando hidrógeno en la proporción de 10 moles por mol de hidrocarburo en el material de alimentación de nafta, y a una VEHL de 1,5. Según la práctica normal en los sistemas continuos de reformado, es seleccionado un índice de octano a alcanzar, F-1 neto, de 100, y la temperatura de conversión en la zona de reformado es ajustada continuamente en todos los experimentos con el fin de conseguirlo.

5

Cada uno de los experimentos consta de un período previo para alcanzar una operación uniforme, seguido de 6 períodos de ensayo de 24 horas. Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla IV

10

15

20

25

30

TABLA IV - RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ESTABILIDAD ACELERADOS

Período Nº	Catalizador C Temp. Rendimien to C ₅ + SC (%) en volumen)	Catalizador D Temp. %C Rendi miento en C ₅ + (% en volumen)	Catalizador E Temp. Rendimien to en C ₅ + (%) - en volumen)	Catalizador F Temp. %C Rendi miento en C ₅ + (% en volumen)
1	517 76,5	515 76,1	514 75,8	517 76,0
2	527 75,5	519 75,9	518 76,0	522 75,4
3	531 74,5	524 74,2	522 76,5	526 75,1
4	535 73,0	527 74,0	524 76,7	529 74,0
5	537 72,6	530 74,1	526 77,0	531 73,5
6	541 71,8	532 73,9	529 77,5	533 73,0





Como se ha explicado anteriormente en la Memoria, la temperatura requerida para fabricar el índice de octano nominal o pretendido, en condiciones constantes para el mismo material de alimentación, es una buena medida de la actividad intrínseca del catalizador. Considerados según esta aclaración, puede observarse que los catalizadores D, E y F son todos más activos a través de todo el ensayo que el catalizador C. El catalizador E, por ejemplo, es 3,0% C más activo al comienzo del ensayo, 9,0% C más activo al final del período 2, 9,0% C más activo al final del período 3, 11,0% C más activo al final del período 4, 11,0% C más activo al final del período 5, y 12,0% C más activo al final del período 6.

De modo similar, el rendimiento de C_5+ , en % en vol., al índice de octano requerido, es una indicación directa de la selectividad del catalizador para las reacciones de reformado. En ese aspecto, los catalizadores D, E y F, los catalizadores de la presente invención, muestran un rendimiento medio significativamente mayor durante todo el período de ensayo. El catalizador E, por ejemplo, muestra un rendimiento medio de C_5+ de aproximadamente 76,0 % en volumen en todo el período de ensayo; en cambio, el rendimiento medio del catalizador C, el control, es de aproximadamente 74,0 % en volumen.

Como se ha indicado anteriormente, la estabilidad de un catalizador de reformación que se hace trabajar para fabricar un producto de índice de octano constante, se refleja en la velocidad de variación de la temperatura y del rendimiento de C_5+ por unidad de tiempo. En la Tabla V se muestran estos valores para los cataliza



dores C, D, E y F, juntamente con el % en peso de carbón encontrado sobre los catalizadores después de los ensayos.

5

TABLA V - DATOS DE ESTABILIDAD MEDIA

Catalizador	$\Delta T, ^\circ C/kl/kg.^*$	$\Delta C_{5+}, \% vol/kl/kg$	% en peso carbón
10 C	163,6	-12,9	4,90
D	147,7	- 6,3	6,50
E	+41,2	+ 2,9	6,53
F	+44,5	- 8,6	4,95

15 $^* kl/kg.$ = kilolitros de nafta cargados por kilogramo de catalizador.

Ha de entenderse que las magnitudes de estos números no son representativas del número que se obtendrá bajo el inferior grado de severidad de la práctica comercial; son más bien reflejo de las condiciones severas utilizadas en este ensayo. De la Tabla V puede deducirse que todos los catalizadores de la presente invención son más estables, de modo significativo, que el control, tanto en temperatura como en rendimiento de C_{5+} . El catalizador E, concretamente, muestra tener una pendiente positiva del rendimiento de C_{5+} durante el período relativamente corto del ensayo. De estos datos se deduce de modo evidente la estabilidad superior de los catalizadores de la presente invención.

30

4 JUL



Los datos del % en peso de carbón sobre el catalizador indican que los catalizadores de la presente invención no impiden aparentemente la formación de coque sobre el catalizador en grado significativo; más bien --
5 parece que la característica esencial es que su rendimiento es mucho menos sensible a la presencia de coque sobre el catalizador que los catalizadores convencionales de reformado.

10

EJEMPLO III

15

En este ejemplo se muestran los efectos -- perjudiciales de la presencia de agua durante una operación de reformado con el catalizador de la presente invención.

Los catalizadores empleados en todos los experimentos son idénticos al catalizador E del Ejemplo II.

20

25

Todos los experimentos son realizados en una instalación con idéntico diagrama de flujo que en el Ejemplo II, y utilizando las mismas condiciones que las de este ejemplo, incluyendo el empleo de sodio de elevada área superficial para secar el hidrógeno de reciclo. Por consiguiente, la única fuente de agua en el sistema es el material de alimentación. Se añade alcohol butílico terciario a la nafta pesada de Kuwait del Ejemplo II, para proporcionar las cantidades de agua mostradas en la Tabla VI para cada uno de los experimentos.

30

Cada ensayo consta de un período de puesta



4 J
en régimen seguido de un período de ensayo de 24 horas.

Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla VI.

TABLA VI - RESULTADOS DEL ESTUDIO SOBRE

PRESENCIA DE AGUA

5

<u>Experi-</u> <u>mento.</u>	<u>Fpm. en peso</u> <u>de H₂O en el</u> <u>material de</u> <u>alimentación</u>	<u>Temperaturas reque-</u> <u>ridas para fabri-</u> <u>car el Índice de -</u> <u>octano, °C</u>	<u>% en volu-</u> <u>men de C₅+</u>	
10	1	5	514	75,8
	2	25	502	74,1
	3	50	519	73,0
	4	100	525	68,0
15	5	150	532	65,2
	6	500	541	51,2

De los datos de esta Tabla puede observar-

20 se que a concentraciones de agua superiores a 50 ppm., la
producción de C₅+ disminuye bruscamente, y la temperatura
requerida para fabricar un octano F-1 neto de 100 aumenta
muy rápidamente. Aparentemente, la función de craqueado
hidrogenante de los catalizadores de la presente inven-

25 ción es extremadamente sensible a la presencia de agua, -
y a contenidos de agua superiores a aproximadamente 50 -
ppm. (agua equivalente) en el material de alimentación, -
la actividad de craqueado hidrogenante del catalizador co-

30 mienza a dominar y a causar una brusca disminución de la
eficacia global del catalizador para reformación. No - -



obstante, este efecto del agua puede ser de extrema importancia cuando el catalizador de la presente invención -- es empleado en una realización de craqueado hidrogenante.

5

EJEMPLO IV

Se forma un compuesto catalítico según el método general del Ejemplo I. El compuesto catalítico resultante es sometido a la operación de pre-reducción en seco descrita en el Ejemplo I. El compuesto reducido -- resultante es después presulfurado poniéndolo en contacto con una mezcla gaseosa que contiene una relación molar -- de H_2/SO_2 de aproximadamente 10:1, a una temperatura de --

10

15

20

aproximadamente 550° C, una presión ligeramente superior a la atmosférica, y una velocidad espacial horaria de gas (VEHG) de aproximadamente 700. El contacto es continuado durante aproximadamente 1 hora. El análisis del catalizador pre-reducido y presulfurado resultante muestra que -- contiene 0,75 % en peso de platino, 0,2 % en peso de renio, 0,85 % en peso de cloruro, y 0,1 % en peso de azufre, todos ellos como elementos.

El catalizador resultante es utilizado en una instalación de reformado a escala de planta piloto, -- para reformar un material de alimentación ligero de Kuwait que tiene las propiedades que se muestran en la Tabla -- VII.

25

30

4 JUL



TABLA VII - PROPIEDADES DEL MAT. DE ALIMENTAC.

LIGERO DE KUWAIT

Destilación, método de ensayo ASTM Nº D-86

5		Punto inicial de ebullición	82-83 °C
		Punto de destilación -- del 10 %	92-93 °C
		I. Id. del 30%	97-98 °C
10		Id. id. del 50%	101-102°C
		Id. id. del 70%	107-108°C
		Id. id. del 90%	117-118°C
		Punto final de ebullición	151-153°C
15		Peso específico, (15,6°C/15,6°C)	0,7200-0,7181
		Parafinas, % en vol.	76
		Naftenos, % en vol.	18
		Comp. aromáticos, % en vol.	6
		Agua, ppm. en peso	inferior a 1
20		Azufre, ppm. en peso	inferior a 1

25 El diagrama de flujo empleado en esta instalación es esencialmente el mismo que el dado en el Ejemplo I, con la excepción de que se utilizan agentes desecantes de elevada área superficial para secar tanto el material de alimentación como la corriente de hidrógeno introducida en la instalación.

30 Las condiciones empleadas para este experimento comprenden: un índice de octano pretendido, R-1 --



neto, de 96,0; una VEHL de 1,0 hasta una vida del catalizador de 1,9 kl/kg., una VEHL de 2,0 después; una presión manométrica de 13,6 atmósferas, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 7,0.

5 Los resultados de este experimento se presentan en la Tabla VIII, en términos de producción de C_5^+ en % en vol., producción de H_2 , y la temperatura de conversión necesaria para alcanzar el índice de octano deseado, como función de la vida del catalizador medida en kilolitros de alimentación por kilogramo de catalizador (kl./kg.).

TABLA VIII - RESULTADOS DEL ESTUDIO EN INS

TALACION PILOTO

15

<u>Vida del catalizador, kl/kg.</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Producción de C_5^+, % en vol. del mat. de alimentación</u>	<u>Producción de H_2, m³ por kl. de mat. de alimentación</u>
0,07	482	74,0	188
0,35	488	73,0	184
0,7	490	73,9	180
1,05	493	73,5	179
1,4	496	73,0	178
1,75	497	72,8	177

20

25

VEHL aumentada a 2,0

30

2,1	517	73,8	178
2,45	518	73,7	178



VEHL aumentada a 2,0

2,8	520	73,3	178
3,15	521	73,0	178

5

Los resultados de este experimento demuestran la notable estabilidad del catalizador de la presente invención. --
 Son particularmente significativos la velocidad medida --
 de disminución de C_5^+ de aproximadamente $-0,71\%$ en --
 vol./kl/kg. y una velocidad de aumento de temperatura de
 aproximadamente $8,9^{\circ}C/kl/kg.$ para la vida del cataliza--
 dor hasta $1,9 kl/kg.$, que contrasta con la velocidad es--
 perada de aproximadamente $-3,34\%$ en vol./kl/kg, y aproxi--
 madamente $9,5^{\circ}C/kl/kg.$ para un catalizador fabricado --
 de exactamente la misma manera que el empleado, pero sin
 incluir el componente de renio.

Son aún más sorprendentes los resultados --
 obtenidos al doblar la VEHL a una vida del catalizador --
 de $1,9 kl./kg.$ El catalizador de la presente invención --
 mostró mayor rendimiento y estabilidad de temperatura en
 estas condiciones, lo que está en marcado contraste con --
 la importante disminución en la producción de C_5^+ , con --
 la correspondiente inestabilidad acelerada del cataliza--
 dor, observada hasta ahora con un catalizador convencio--
 nal de reformación que contiene platino.

30



Esta solicitud que corresponde a la presen-
 tada en los Estados Unidos de América, el 24 de abril de
 1.968, bajo el número 723.886, se acoge a los beneficios
 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
 dustrial.

5

10

- REIVINDICACIONES -

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 preparar un ca-
 talizador de conversión de hidrocarburos, que tiene una -
 función de hidrogenación-deshidrogenación emparejada con
 una función de craqueamiento, que comprende combinar con
 un soporte de alúmina seco un componente metálico del gru-
 po del platino, un componente de halógeno y un componente
 de renio, en proporciones que hacen que el catalizador fi-
 nal contenga, calculados como elementos, desde aproximada

25

30

4 JUL 1961

mente 0,05 a aproximadamente 1,0 % en peso de metal del grupo del platino, y desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 % en peso de renio, y después secar y calcinar el compuesto resultante.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente metálico del grupo del platino y el componente de renio están combinados con el soporte de alúmina seco en proporciones que dan al compuesto catalítico final un contenido combinado total de componente del grupo del platino y componente de renio en el intervalo de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5 % en peso.

15 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el componente metálico del grupo del platino y el componente de renio están combinados con el soporte de alúmina seco en proporciones que dan al catalizador final una relación en peso de componente de renio a componente del grupo del platino en el intervalo de desde aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 2,75:1.

20 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente metálico del grupo del platino, el componente de halógeno y el componente de renio son combinados con el soporte de alúmina seco impregnando éste último con un metal del grupo del platino, un halógeno y renio en forma de disolución, y el soporte impregnado es después secado y calcinado.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el soporte de alúmina seco es impregnado con disoluciones separadas que contienen un compues-

30



to de un metal del grupo del platino, un halogenuro de hidrógeno, y un compuesto de renio.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el soporte de alúmina seco es impregnado con una sóla disolución de impregnación que contiene un compuesto de un metal del grupo del platino, un halogenuro de hidrógeno y un compuesto de renio.

10 7.- Un procedimiento según cualquiera -- de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el compuesto, -- después de la impregnación, es secado a una temperatura -- en el intervalo de aproximadamente 93° C a aproximadamente 316° C, y durante un período de aproximadamente 2 a 24 horas, antes de la calcinación.

15 8.- Un procedimiento según cualquiera -- de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el compuesto impregnado y secado es calcinado a una temperatura de desde aproximadamente 371° C a 593° C durante un período de desde de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas.

20 9.- Un procedimiento según cualquiera -- de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto calcinado es sometido a un tratamiento de reducción exento -- de agua.

25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto calcinado es reducido -- tratándolo, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 427° C a aproximadamente 649° C, con hidrógeno que contiene menos de 5 partes de agua por millón de partes de hidrógeno en volumen, siendo dicho tratamiento durante un período de tiempo de más de 0,5 horas, que reduce
30 ce sustancialmente el componente metálico del grupo del -



platino y el componente de renio al estado elemental.

5 11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 9 ó 10, en el que el compuesto calcinado y reducido es sometido a un tratamiento de sulfuración que da al compuesto desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,50 % en peso de azufre, calculado como azufre elemental.

10 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto reducido es sulfurado tratándolo con un gas que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 10° a aproximadamente 593° C.

15 13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el componente metálico del grupo del platino es platino o un compuesto de platino.

14.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el compuesto de halógeno es cloro.

20 15.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el soporte de alúmina seco es impregnado con disoluciones separadas que contienen ácido cloroplático, cloruro de hidrógeno y ácido per-rénico.

25 16.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el soporte de alúmina seco es impregnado con una disolución que contiene ácido cloroplático, cloruro de hidrógeno y ácido per-rénico.

30 17.- Un procedimiento para preparar un catalizador de conversión de hidrocarburos.



4 JUL

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

Esta Memoria consta de cuarenta y ocho ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 4 JUL 1969

P.A.

Alfonso de Miranda
Por Fidei

10

15

20

25

30