

8-3-73

377570

30 AGO



P. 44.268.-

Case 1297

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>610</u>
SUBCLASE <u>g</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect
Road, Des Plaines, Illinois, Estados
Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UN HIDROCARBURO"
(Clase Internacional 610g)



29

El objeto de la presente invención es un nuevo compuesto catalítico que tiene excepcional actividad y resistencia a la desactivación cuando se emplea en un procedimiento de conversión de hidrocarburos que requiere un catalizador con una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de craqueamiento. De modo más concreto, la presente invención comprende un nuevo compuesto catalítico de doble función que, sorprendentemente, permite mejoras sustanciales en procedimientos de conversión de hidrocarburos en que se ha utilizado tradicionalmente un catalizador de doble función. En otro de sus aspectos, la presente invención comprende los procedimientos mejorados que se producen por medio del empleo de un compuesto catalítico que comprende una combinación de un componente del grupo del platino y un componente de estaño con un material de soporte poroso; de modo específico, un procedimiento de reformado mejorado en el que se emplea el catalizador de la invención para mejorar las características de actividad, selectividad y estabilidad.

5

10

15

20

25

30

Los compuestos que tienen una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de craqueamiento se utilizan hoy día ampliamente en muchas industrias, tales como la industria del petróleo y la petroquímica, para acelerar una amplia gama de reacciones de conversión de hidrocarburos. En general, se considera que la función de craqueamiento va asociada a un material que actúa como ácido, del tipo de óxido refractario, poroso y adsorbente, que típicamente se emplea como vehículo o soporte de un componente de metal pesado, tal como los metales o compuestos de metales de los Grupos V a



VIII del Sistema Periódico, al que en general se atribuye la función de hidrogenación-deshidrogenación.

Estos compuestos catalíticos se emplean para acelerar una amplia variedad de reacciones de conversión de hidrocarburos, tales como el craqueado hidrogenante, la isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, desulfuración, ciclación, alcoholación, polimerización, craqueamiento, isomerización hidrogenante, etc. En muchos casos, las aplicaciones comerciales de estos catalizadores se encuentran en procedimientos en los que tienen lugar simultáneamente más de una de estas reacciones. Un ejemplo de este tipo de procedimientos es el reformado, en el que una corriente de alimentación de hidrocarburos que contiene parafinas y naftenos es sometida a condiciones que favorecen la deshidrogenación de los naftenos a compuestos aromáticos, la deshidrociclación de parafinas a compuestos aromáticos, la isomerización de parafinas y naftenos, el craqueado hidrogenante de naftenos y parafinas, y reacciones similares, para producir una corriente de producto rica en octano o rica en compuestos aromáticos. Otro ejemplo es un procedimiento de craqueado hidrogenante, en el que se utilizan catalizadores de este tipo para efectuar la hidrogenación y el craqueado selectivos de materiales no saturados de alto peso molecular, el craqueado hidrogenante selectivo de materiales de alto peso molecular, y otras reacciones similares, para producir una corriente de producto más valiosa, generalmente de inferior intervalo de ebullición. Otro ejemplo más es un procedimiento de isomerización, en el que una fracción de hidrocarburos que es relativamente rica en componentes

29
parafínicos de cadena recta se pone en contacto con un catalizador de doble función, para producir una corriente de salida rica en compuestos isoparafínicos.

Independientemente de la reacción o procedimiento particular implicados, es de importancia crítica que el catalizador de doble función muestre capacidad, no sólo para llevar a cabo inicialmente sus funciones especificadas, sino también que sea capaz de efectuarlas satisfactoriamente durante períodos de tiempo prolongados. Los conceptos analíticos utilizados en la técnica para medir cómo efectúa un catalizador particular las funciones a las que está destinado en un medio ambiente particular de reacción de hidrocarburos son la actividad, selectividad y estabilidad. Y para los fines de la explicación que sigue en la presente Memoria, estos conceptos se definen de modo conveniente como sigue, para un material de alimentación dado: (1) la actividad es una medida de la capacidad del catalizador para convertir los reaccionantes de hidrocarburos en productos a un nivel especificado de severidad, nivel o grado de severidad que significa las condiciones empleadas, esto es la temperatura, presión, tiempo de contacto, y presencia de diluyentes tales como el H₂; (2) la selectividad se refiere al tanto por ciento en peso o en volumen de los reaccionantes que es convertido en el producto y/o productos deseados; (3) la estabilidad se refiere a la velocidad de variación, en función del tiempo, de los parámetros de actividad y selectividad, y evidentemente cuanto menor es la velocidad más estable es el catalizador. En un procedimiento de reformado, por ejemplo, la actividad se refiere comúnmente a la proporción de con-



28

versión que tiene lugar, para un material de alimentación dado, a un nivel especificado de severidad, y típicamente se mide por el índice de octano de la corriente de producto de C_5+ ; la selectividad se refiere al rendimiento de C_5+ que se obtiene al grado particular de severidad; y la estabilidad coincide típicamente con la velocidad de variación de la actividad con el tiempo, medida por el índice de octano del producto de C_5+ , y de la selectividad, medida por el rendimiento de C_5+ . Realmente, la última definición no es estrictamente correcta, porque en general un procedimiento continuo de reformado se efectúa para obtener un producto de C_5+ de índice de octano constante, ajustándose continuamente el nivel de severidad para alcanzar este resultado; y, además, el nivel de severidad se varía usualmente, para este procedimiento, 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 las temperaturas de conversión, y los cambios en este último parámetro se toman ordinariamente como indicativos 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 un catalizador de doble función, cuando se utiliza 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 empleadas causan típicamente la formación de material carbonoso pesado, de alto

29
peso molecular, negro, y sólido o semisólido, que cubre
la superficie del catalizador y reduce su actividad im-
pidiendo el contacto de sus puntos activos con los reac-
cionantes. Es decir, el funcionamiento de este cataliza-
dor de doble función es sensible a la presencia de depó-
sitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. Por
consiguiente, el problema principal con que se enfrentan
los que trabajan en este campo de la técnica es el desa-
rrollo de compuestos catalíticos más activos y selecti-
vos que no sean tan sensibles a la presencia de estos
materiales carbonosos, y/o que tengan capacidad para dis-
minuir la velocidad de formación de estos materiales car-
bonosos sobre el catalizador. Considerado en términos de
los parámetros de rendimiento, el problema es desarrollar
un catalizador de doble función que tenga actividad, se-
lectividad y estabilidad superiores. En particular, para
un procedimiento de reformado el problema viene indicado
típicamente en términos de variar y estabilizar la rela-
ción entre el rendimiento de C_5^+ y el índice de octano,
siendo el rendimiento de C_5^+ representativo de la selec-
tividad, y el índice de octano proporcional a la activi-
dad.

Se ha encontrado ahora en la invención un
compuesto catalítico de doble función que tiene mayor ac-
tividad, selectividad y estabilidad cuando se emplea en
un procedimiento de conversión de hidrocarburos del tipo
en que hasta ahora se han empleado compuestos catalíti-
cos de doble función, tales como los procedimientos de
isomerización, isomerización hidrogenante, deshidrogena-
ción, desulfuración, desnitrogenación, hidrogenación, al-



5 cohilación, desalcoholación, desalcoholación hidrogenante, transalcoholación, ciclación, deshidrociclación, craqueado, hidrogenante, craqueado, reformado, y procedimientos similares. Se ha comprobado, en particular, que una combinación de un componente metálico del grupo del platino y un componente de estaño con un material de soporte refractario poroso, permite mejorar sustancialmente el rendimiento de procedimientos de conversión de hidrocarburos en los que se emplean catalizadores de doble función.

10 Además, se ha comprobado que un compuesto catalítico que comprende una combinación de un componente de platino, un componente de estaño y un componente de halógeno, con un material de soporte de alúmina, puede emplearse para mejorar sustancialmente el rendimiento de un procedimiento de reformado que trabaja con una fracción de gasolina para producir un reformado de alto índice de octano. En

15 el caso de un procedimiento de reformado, la ventaja principal asociada con el empleo del nuevo catalizador de la presente invención comprende el alcanzar la posibilidad de trabajar de manera estable en una operación de alta severidad; por ejemplo, un procedimiento de reformado a baja presión destinado a producir un reformado de C₅+ que tiene un índice de octano F-1 neto de aproximadamente

20 100. Como se indica, la presente invención se basa esencialmente en el descubrimiento de que la adición de un componente de estaño a un catalizador de doble función de conversión de hidrocarburos que contiene un componente del grupo del platino, permite mejorar sensible y acusadamente las características de rendimiento del catalizador.

25

30

377570



Según ello, es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador de conversión de hidrocarburos que tiene superiores características de rendimiento cuando se emplea en un procedimiento de conversión de hidrocarburos. Un segundo objeto es proporcionar un catalizador que tiene características de rendimiento de doble función en una conversión de hidrocarburos que son relativamente insensibles a la deposición sobre el mismo de material hidrocarbonoso. Un tercer objeto es proporcionar métodos preferidos de preparación de este compuesto catalítico que aseguran el conseguir y mantener sus propiedades. Otro objeto es proporcionar un catalizador de reformado mejorado que tiene superior actividad, selectividad y estabilidad. Otro objeto más es proporcionar un catalizador de conversión de hidrocarburos, de doble función, en el que se emplea un componente relativamente barato, el estaño, para activar un componente metálico de platino.

En una realización, la presente invención comprende un compuesto catalítico que consta de una combinación de un componente del grupo del platino y un componente de estaño con un material de soporte poroso. El material de soporte poroso es, típicamente, un material refractario poroso, tal como un óxido inorgánico refractario, y el componente de estaño y el componente metálico del grupo del platino se utilizan normalmente en proporciones relativamente pequeñas, que son efectivas para activar la reacción deseada de conversión de hidrocarburos.

Una segunda realización se refiere a un compuesto catalítico que comprende una combinación de un



componente de platino, un componente de estaño, y un com-
 ponente de halógeno, con un material de soporte de alúmi-
 na. Preferiblemente, estos componentes están presentes
 en el compuesto en proporciones suficientes para que el
 compuesto final contenga, medidos como elementos, de
 aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1'5% en peso de ha-
 lógeno, de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 1'0%
 en peso de platino, y de aproximadamente 0'01 a aproxi-
 madamente 5'0% en peso de estaño.

5

Una tercera realización se refiere al com-
 puesto catalítico descrito en la segunda realización, com-
 puesto que es reducido con hidrógeno en condiciones de
 ausencia sustancial de agua, ante-s de su empleo en la
 conversión de hidrocarburos.

10

Una cuarta realización se refiere a un com-
 puesto catalítico que comprende una combinación del com-
 puesto catalítico pre-reducido de la tercera realización
 con un componente de azufre, en una proporción suficiente
 para que se incorpore de aproximadamente 0'05 a aproxima-
 damente 0'5% en peso de azufre, calculado como elemento.

15

Otra realización se refiere a un procedi-
 miento para la conversión de un hidrocarburo, que compren-
 de poner en contacto el hidrocarburo e hidrógeno con el
 compuesto catalítico de la primera realización, en condi-
 ciones de conversión de hidrocarburos.

20

Una realización preferida se refiere a un
 procedimiento para reformar una fracción de gasolina, que
 comprende poner en contacto la fracción de gasolina e hi-
 drógeno con el compuesto catalítico descrito anteriormen-
 te en la segunda realización, en condiciones de reformado

25

30

seleccionadas para producir un reformado de alto índice de octano.



Otros objetos y realizaciones de la presente invención se refieren a detalles adicionales concernientes a los ingredientes catalíticos preferidos, concentración de componentes en el compuesto catalítico, métodos adecuados de preparación del compuesto, condiciones de trabajo a utilizar en los procedimientos de conversión de hidrocarburos, y detalles particulares similares, que más adelante se dan en la discusión detallada de cada una de estas facetas de la presente invención.

Como se ha indicado anteriormente, el catalizador de la presente invención, comprende un material de soporte o vehículo poroso que tiene combinados con él un componente del grupo del platino, un componente de rutenio, y, en el caso preferido, un componente de halógeno. Considerando primero el material de soporte poroso utilizado en la presente invención, se prefiere que el material sea un soporte poroso, adsorbente, de alta área superficial, con un área superficial de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 m²/g. El material de soporte poroso ha de ser relativamente refractario para las condiciones empleadas en el procedimiento de conversión de hidrocarburos, y en el objeto de la presente invención se desea incluir materiales de soporte que se han utilizado tradicionalmente en catalizadores de doble función de conversión de hidrocarburos, tales como: (1) carbón, coque, o carbón vegetal activados; (2) sílice o gel de sílice, arcillas y silicatos, incluyendo los preparados sintéticamente y los naturales, que pueden estar o no tratados por



ácidos, por ejemplo atapulgita, caolín, tierra de diatomeas, tierra de batán, kieselguhr, etc; (3) materiales cerámicos, porcelana, ladrillo refractario triturado, y bauxita; (4) óxidos inorgánicos refractarios, tales como alúmina, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de cromo, óxido de zinc, magnesia, óxido de torio, óxido de boro, sílice-alúmina, sílice-magnesia, óxido de cromo-alúmina, alúmina-óxido de boro, sílice-óxido de circonio, etc; (5) alúminosilicatos cristalinos, tal como la morde- nita y/o faujasita, naturales o preparados sintéticamente, bien en la forma de hidrógeno o en una forma que ha sido tratada con cationes multivalentes; y (6) combinaciones de estos grupos. Los materiales de soporte porosos preferidos para su empleo en la presente invención son los óxidos inorgánicos refractarios, obteniéndose los mejores resultados con un material de soporte de alúmina. Los materiales de alúmina adecuados son las alúminas cristalinas conocidas por alúmina gamma, -eta y -theta, dando los mejores resultados la alúmina gamma o -eta. Además, en algunas realizaciones el material de soporte de alúmina puede contener proporciones menores de otros óxidos inorgánicos refractarios muy conocidos, tales como la sílice, óxido de circonio, magnesia, etc; no obstante, el soporte preferido es alúmina gamma o -eta sustancialmente pura. Los materiales de soporte preferidos tienen una densidad aparente de aproximadamente 0'30 a aproximadamente 0'70 g/cc, y unas características tales de superficie específica que el diámetro medio de poros es de aproximadamente 20 a 300 angstroms, el volumen de poros es de aproximadamente 0'10 a aproximadamente 1'0 ml/g. y la superficie

específica es de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 m²/g. En general, los mejores resultados se obtienen típicamente con un material de soporte de alúmina gamma que se utiliza en forma de partículas esféricas que tienen un diámetro relativamente pequeño (es decir, aproximadamente 1'6 mm. típicamente), una densidad aparente de aproximadamente 0'5 g/cc, un volumen de poros de aproximadamente 0'4 ml/g, y una superficie específica de aproximadamente 175 m²/g.




El material de soporte de alúmina preferido puede prepararse de cualquier manera adecuada, y puede ser sintético o natural. Cualquiera que sea el tipo de alúmina empleada, puede ser activada antes de su empleo por uno o más tratamientos, incluyendo el secado, la calcinación, acción del vapor de agua, etc, y puede estar en una forma conocida como alúmina activada, alúmina activada del comercio, alúmina porosa, gel de alúmina, etc. El soporte de alúmina puede prepararse, por ejemplo, añadiendo un reactivo alcalino adecuado, tal como el hidróxido de amonio, a una sal de aluminio, tal como cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, etc, en la proporción adecuada para formar un gel de hidróxido de aluminio, que por secado y calcinación se convierte en alúmina. Puede darse a la alúmina cualquier forma deseada, tal como esferas, píldoras, tortas, extruídos, polvos, gránulos, etc., y puede emplearse en cualquier tamaño que se desee. Para los fines de la presente invención, una forma particularmente preferida de la alúmina, es la esfera, y pueden fabricarse continuamente esferas de alúmina por el conocido método de la gota de aceite, que comprende: formar un hidrosol



de alúmina por cualquiera de las técnicas conocidas, y
preferiblemente haciendo reaccionar metal de aluminio con
ácido clorhídrico; combinar el hidrosol con un agente ge-
lificante adecuado, y hacer gotear la mezcla resultante
5 sobre un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas.
Las gotitas de la mezcla quedan en el baño de aceite has-
te que endurecen y forman esferas de hidrogel. Después,
las esferas son extraídas continuamente del baño de acei-
te y típicamente son sometidas a tratamientos específicos
10 de envejecimiento en aceite y en una disolución amoniaca,
para mejorar más sus características físicas. Las partí-
culas gelificadas y envejecidas resultantes son después
lavadas y secadas a una temperatura relativamente baja de
aproximadamente 149°C a aproximadamente 204'4°C y someti-
15 das a un procedimiento de calcinación a una temperatura
de aproximadamente 454'4°C a aproximadamente 704'4°C du-
rante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente
20 horas. Este tratamiento lleva a cabo la conversión del
hidrogel de alúmina en la alúmina gamma correspondiente.
20 Para detalles adicionales, véase la Patente de los EE.UU.
Nº 2.620.314.

Un constituyente esencial del catalizador
de la presente invención es un componente de estaño. Este
componente puede estar presente en forma de metal elemen-
25 tal o como compuesto químico, tal como el óxido, sulfuro,
halogenuro, etc. Este componente puede incorporarse en el
compuesto catalítico de cualquier manera adecuada, por
ejemplo por cogelificación o coprecipitación con el mate-
rial de soporte poroso, por cambio de iones con el mate-
30 rial de soporte, o por impregnación del material de sopor-

29 

te en cualquier fase de la preparación. Ha de indicarse que en el objeto de la invención se pretende incluir todos los métodos convencionales de incorporar un componente metálico en un compuesto catalítico, y el método particular de incorporación empleado no es una característica esencial de la presente invención. Un método preferido de incorporar el componente de estaño en el compuesto catalítico comprende coprecipitar el componente de estaño durante la preparación del material de soporte preferido de óxido refractario. En el caso preferido, esto implica la adición de compuestos de estaño solubles adecuados, tales como un halogenuro estannoso o estánnico, al hidrosol de alúmina, y combinar después el hidrosol con un agente gelificante adecuado, y hacer gotear la mezcla resultante en un baño de aceite, etc, como se ha explicado con detalle anteriormente. Después de la operación de calcinación, se obtiene un material de soporte que comprende una combinación íntima de alúmina y óxido estánnico. Otro método preferido de incorporar el componente de estaño en el compuesto catalítico comprende el empleo de un compuesto de estaño soluble en agua para impregnar el material de soporte poroso. Así pues, el componente de estaño puede añadirse al material de soporte mezclando este último con una disolución acuosa de una sal de estaño adecuada, o compuesto de estaño soluble en agua, tal como el bromuro estannoso, cloruro estannoso, cloruro estánnico, cloruro estánnico pentahidratado, cloruro estánnico tetrahidratado, cloruro estánnico trihidratado, diamina de cloruro estánnico, bromuro-tricloruro estánnico, cromato estánnico, fluoruro estannoso, fluoruro estánnico, yoduro



estánnico, sulfato estánnico, tartrato estánnico y compues-
tos similares. El empleo de un compuesto de cloruro de es-
taño, tal como el cloruro estannoso o estánnico, esparti-
cularmente preferido, ya que facilita la incorporación
5 tanto del componente de estaño como deal menos una peque-
ña cantidad del componente de halógeno preferido, de una
sóla vez. En general, el componente de estaño puede ser
impregnado antes o despues de añadir el componente metáli-
co del grupo del platino al material de soporte, o simul-
10 táneamente con esta operación. No obstante, se ha compro-
bado que se obtiene resultados excelentes cuando el compo-
nente de estaño es impregnado simultáneamente al componen-
te metálico del grupo del platino. De hecho, se ha deter-
minado que una disolución de impregnación preferida con-
15 tiene ácido cloroplatínico, cloruro de hidrógeno, y cloru-
ro estannoso o estánnico. Después de la operación de im-
pregación, el compuesto resultante es por lo general se-
cado y calcinado, como se explica más adelante en la Memo-
ria.

20 Como se ha indicado anteriormente, el cata-
lizador de la presente invención también contiene un com-
ponente del grupo del platino. Aunque el procedimiento de
la presente invención se refiere específicamente al empleo
de un compuesto catalítico que contiene platino, se pre-
25 tende incluir otros metales del grupo del platino, tales
como el paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. El com-
ponente del grupo del platino, tal como el platino, puede
estar en el compuesto catalítico final en forma de un com-
puesto tal como el óxido, sulfuro, halogenuro, etc, o en
30 estado elemental. En general, la proporción de componente



del grupo del platino presente en el compuesto catalítico final es pequeña en comparación con las cantidades de los demás componentes combinados con él. De hecho, el componente 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 excelentes resultados cuando el catalizador contiene aproximadamente 0'3 a aproximadamente 0'9 por ciento en peso del metal del grupo del platino. El componente preferido del grupo del platino es el platino o un compuesto de platino.

El componente del grupo del platino puede incorporarse en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada, por ejemplo por coprecipitación o cogelificación con el material de soporte preferido, por cambio de iones, o por impregnación. El método preferido de preparar el catalizador comprende el empleo de un compuesto soluble en agua de un metal del grupo del platino para impregnar el material de soporte. Así pues, el componente del grupo del platino puede añadirse al soporte mezclando este último con una disolución acuosa de ácido cloroplátnico. En las disoluciones de impregnación pueden emplearse otros compuestos de platino solubles en agua, que comprende el cloroplatinato de amonio, cloruro de platino, dinitro-diamino-platino, etc. Se prefiere el empleo de un compuesto de halogenuro de platino, tal como el ácido cloroplátnico, ya que facilita la incorporación del componente de platino y al menos una pequeña cantidad del componente de halógeno preferido, en una sola operación. Generalmente también se añade cloruro de hidrógeno a la disolución de



impregnación, para facilitar aún más la incorporación del
componente de halógeno. Además, generalmente se prefiere
impregnar el material de soporte una vez que ha sido cal-
cinado, para minimizar el riesgo de eliminar por lavado
5 los valiosos compuestos de metal de platino; sin embargo,
en algunos casos puede ser ventajosos impregnar el mate-
rial de soporte cuando está en estado gelificado. Después
de la impregnación, el soporte impregnado resultante es
secado y sometido a una técnica de calcinación u oxidación
10 a alta temperatura, que se explica más adelante en la Le-
moria.

Aunque no es esencial, en general se prefie-
re incorporar un componente de halógeno en el compuesto
catalítico de la presente invención. Por consiguiente,
15 una realización preferida de la presente invención impli-
ca un compuesto catalítico que consta de una combinación
de un componente metálico del grupo del platino, un compo-
nente de estaño, y un componente de halógeno, con un mate-
rial de soporte de alúmina. Aunque no se conoce enteramen-
te la química de la asociación del componente de halógeno
20 con el material de soporte, en la técnica se acostumbra a
hacer referencia al componente de halógeno como combinado
con el material de soporte, o con los demás ingredientes
del catalizador. Este halógeno combinado puede ser flúor,
25 cloro, bromo, yodo, o sus mezclas. De ellos, se prefieren
el flúor, y particularmente el cloro para los fines de la
presente invención. El halógeno puede añadirse al material
de soporte de cualquier manera adecuada, bien durante la
preparación del soporte, o antes o después de la adición
30 de los demás componentes. El halógeno puede añadirse, por



ejemplo, en cualquier fase de la preparación del material de soporte o al material de soporte calcinado, en forma de una disolución acuosa de un ácido tal como el fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, etc. El componente de halógeno, o una parte del mismo, puede ser incorporado al material de soporte durante la impregnación de este último con el componente del grupo del platino; por ejemplo empleando una mezcla de ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno. En otro caso, el hidrosol de alúmina que se utiliza típicamente para formar el material de soporte de alúmina preferido puede contener halógeno, y contribuir así al menos en una parte al componente de halógeno del compuesto final. Para un reformado, el halógeno se combina típicamente con el material de soporte en cantidad suficiente para obtener un compuesto final que contiene aproximadamente 0'1% a aproximadamente 1'5% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 0'5 a aproximadamente 1'2 por ciento en peso, de halógeno, calculado como elemento. En realizaciones de isomerización o de craqueado hidrogenante, en general se prefiere emplear cantidades relativamente mayores de halógeno en el catalizador, que típicamente llegan hasta el 10% en peso de halógeno, calculado como elemento, y más preferiblemente de aproximadamente 1'0 a aproximadamente 5'0% en peso.

Con respecto a la cantidad de componente de estaño contenido en el catalizador, preferiblemente es de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 5'0% en peso de estaño, calculado como elemento, aunque en algunos casos pueden emplearse cantidades sustancialmente mayores. Si

377570



el componente de estaño se incorpora al catalizador copre-
cipitándolo con el material de soporte de alúmina preferi-
do, está comprendido en el objeto de la presente inven-
ción preparar catalizadores que contienen hasta 30% en
5 peso de estaño, calculado como elemento. Independiente-
mente de las cantidades absolutas utilizadas del compo-
nente de estaño y del componente del grupo del platino,
la proporción atómica del metal del grupo del platino a
metal de estaño contenidos en el catalizador se seleccio-
10 na preferiblemente en el intervalo de aproximadamente
0'1:1 a aproximadamente 3:1, consiguiéndose los mejores
resultados con una proporción atómica de aproximadamente
0'5:1 a 1'5:1. Esto es particularmente cierto cuando el
contenido total de componente de estaño más el componente
15 metálico del grupo del platino en el compuesto catalítico
se fija en el intervalo de aproximadamente 0'15 a aproxi-
madamente 2'0% en peso de los mismos, calculado con el
estaño y el componente del grupo del platino como elemen-
tos. Según ello, son ejemplos de compuestos catalíticos
20 especialmente preferidos: (1) un compuesto catalítico que
comprende 0'5% en peso de estaño y 0'75% en peso de pla-
tino combinados con un material de soporte de alúmina;
(2) un compuesto catalítico que comprende 0,1% en peso de
estaño y 0,65% en peso de platino combinados con un mate-
25 rial de soporte de alúmina; (3) un compuesto catalítico
que comprende 0'375% en peso de estaño y 0'375% en peso
de platino, combinados con un material de soporte de alú-
mina; (4) un compuesto catalítico que comprende 1'0% en
peso de estaño más 0'5% en peso de platino combinados con
30 un material de soporte de alúmina; y (5) un compuesto ca-

377570



talítico que comprende 0'25% en peso de estaño y 0'5% en peso de platino combinados con un material de soporte de alúmina. En una realización de reformado, generalmente se prefiere incluir también en el compuesto catalítico un componente de halógeno en una cantidad de 0'1 a aproximadamente 1'5% en peso, como se ha explicado anteriormente. Por consiguiente, un compuesto catalítico especialmente preferido para un reformado comprende una combinación de un componente de platino, un componente de estaño y un componente de halógeno con un material de soporte de alúmina, en cantidades suficientes para obtener un catalizador que contiene, como elementos, de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1'5% en peso de halógeno, de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 1'0% en peso de platino, y de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 5'0% en peso de estaño. En esta realización de reformado, los mejores resultados se obtienen cuando el componente de halógeno es cloro o un compuesto de cloro, y el catalizador contiene aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1'0% en peso de estaño, calculado como elemento.

Independientemente de los detalles de cómo se combinan los componentes del catalizador con el material de soporte poroso, el catalizador final es secado generalmente a una temperatura de aproximadamente 93'3°C a aproximadamente 315'5°C durante un período de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 horas o más, y finalmente es calcinado a una temperatura de aproximadamente 371°C a aproximadamente 593'3°C, en una atmósfera de aire, durante un período de aproximadamente 0'5 a aproximadamente 10 horas, para convertir sustancialmente los componentes

377570



metálicos en la forma de óxido. Si se utiliza un compo-
nente de halógeno en el catalizador, generalmente se ob-
tienen los mejores resultados cuando el contenido de ha-
lógeno del catalizador se ajusta durante la operación de
5 calcinación incluyendo un halógeno o un compuesto que
contiene halógeno en la atmósfera de aire utilizada. En
particular, cuando el componente de halógeno del catali-
zador es cloro, se prefiere emplear una proporción molar
de H₂O a ClH de aproximadamente 20:1 a aproximadamente
10 100:1, durante al menos una parte de la operación de cal-
cinación, para ajustar el contenido final de cloro del
catalizador a un intervalo de aproximadamente 0'5 a apro-
ximadamente 1'2% en peso.

Aunque no es esencial, se prefiere que el
15 compuesto catalítico calcinado resultante sea sometido a
una operación de reducción en ausencia sustancial de agua
antes de su empleo en la conversión de hidrocarburos. Es-
ta operación está destinada a asegurar una dispersión
uniforme y finamente dividida del componente metálico en
20 toda la masa del material de soporte. En esta operación
se utiliza preferiblemente, como agente reductor, hidró-
geno sustancialmente puro y seco (es decir con menos de
20 ppm. en volumen de H₂O). El agente reductor se pone
en contacto con el catalizador calcinado a una temperatu-
25 ra de aproximadamente 426'7°C a 649°C, y durante un perío-
do de tiempo de aproximadamente 0'5 a 10 horas o más,
efectivo para reducir sustancialmente ambos componentes
metálicos a su estado elemental. Este tratamiento de re-
ducción puede ser efectuado in situ como parte de una
30 secuencia de arranque, si se toman precauciones para pre-



secar la instalación hasta un estado sustancialmente exen-
to de agua, y sise emplea hidrógeno sustancialmente libre
de agua.

5 En algunos casos, puede ser beneficiosos
someter al compuesto catalítico reducido resultante a una
operación de pre-sulfuración, destinada a incorporar en
el compuesto catalítico desde aproximadamente 0'05 a apro-
ximadamente 0'50% en peso de azufre, calculado como ele-
mento. Preferiblemente, este tratamiento de presulfura-
10 ción tiene lugar en presencia de hidrógeno y un compues-
to adecuado que contiene azufre, tal como sulfuro de hi-
drógeno, mercaptanos de peso molecular inferior, sulfuros
orgánicos, etc. Típicamente, este procedimiento comprende
tratar el catalizador reducido con un gas sulfurante, tal
15 como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, que
tiene aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de
sulfuro de hidrógeno, en condiciones suficientes para
efectuar la deseada incorporación de azufre, que en gene-
ral incluyen una temperatura comprendida entre aproxima-
20 damente 10°C y aproximadamente 593'3°C, o más. Es prácti-
ca generalmente buena llevar a cabo esta operación de
presulfuración en condiciones de ausencia sustancial de
agua.

25 Según la presente invención, un material
de alimentación de hidrocarburos, e hidrógeno, son pues-
tos en contacto con un catalizador del tipo descrito an-
teriormente, en una zona de conversión de hidrocarburos.
Este contacto puede ser efectuado empleando el cataliza-
dor en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho mó-
30 vil, un sistema de lecho fluidizado, o en una operación




de tipo discontinuo; no obstante, dado el peligro de pérdidas por desgaste o fricción del valioso catalizador y de sus conocidas ventajas de funcionamiento, se prefiere emplear un sistema de lecho fijo. En este sistema, un gas rico en hidrógeno y el material de alimentación son precalentados por cualquier medio adecuado de calentamiento hasta la temperatura deseada de reacción, y después se introducen en una zona de conversión que contiene un lecho fijo del tipo de catalizador previamente caracterizado.

Naturalmente, se entiende que la zona de conversión pueden ser uno o más dispositivos independientes o separados de reacción, con medios adecuados entre ellos para asegurar que se mantiene la temperatura deseada de conversión a la entrada de cada dispositivo de reacción. También ha de indicarse que los reaccionantes pueden ponerse en contacto con el lecho de catalizador en circulación ascendente, descendente o radial, prefiriéndose la última. Además, ha de indicarse que los reaccionantes pueden estar en fase líquida, una fase de líquido-vapor mixta, o en fase de vapor, cuando se ponen en contacto con el catalizador, obteniéndose los mejores resultados en la fase de vapor.

Si el catalizador de la presente invención se emplea en una operación de reformado, el sistema de reformado comprende una zona de reformado que contiene un lecho fijo del tipo de catalizador anteriormente caracterizado. 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 uno de los lechos de catalizador. La co-

3-11-70

29 APR 1970



5 rriente de alimentación de hidrocarburos que se carga en este sistema de reformado comprende fracciones de hidrocarburos que contienen naftenos y parafinas que hierven en el intervalo de la gasolina. Los materiales de carga

10 preferidos son los que constan esencialmente de naftenos y parafinas, aunque en algunos casos también puede haber presentes compuestos aromáticos y/o olefinas. Esta clase preferida incluye las gasolinas directas, gasolinas naturales, gasolinas sintéticas, y similares. Por otro lado, frecuentemente es ventajoso cargar gasolinas craqueadas

15 térmicamente o catalíticamente, o fracciones de las mismas de superior intervalo de ebullición. También pueden emplearse con ventaja mezclas de gasolinas directas y craqueadas. El material de carga de gasolina puede ser una gasolina de intervalo amplio de ebullición, con un punto inicial de ebullición de desde aproximadamente 10°C a aproximadamente 65'5°C y un punto final de ebullición en el intervalo de desde aproximadamente 162'8°C a 218'3°C, o puede ser una fracción escogida de la misma, que generalmente

20 es una fracción de intervalo superior de ebullición denominada comúnmente nafta pesada, por ejemplo, una nafta que hierve en el intervalo de C₇ a 204'4°C. En algunos casos, es también ventajoso introducir hidrocarburos puros o mezclas de hidrocarburos que han sido extraídos de destilados de hidrocarburos, por ejemplo parafinas de cadena

25 recta, que han de ser convertidos en compuestos aromáticos. Se prefiere que estos materiales de carga sean tratados por métodos catalíticos convencionales de pretratamiento, tales como el refinado hidrogenante, tratamiento de hidrogenación, hidrodeshulfuración, etc, para extraer

30



sustancialmente todos los materiales contaminantes sulfurosos, nitrogenados y que producen agua.

5 En otras realizaciones de conversión de hidrocarburos, el material de carga es del tipo convencional que se emplea usualmente en la clase particular de conversión de hidrocarburos que se lleva a cabo. Por ejemplo, en una realización de isomerización típica, el material de carga puede ser un material parafínico rico en parafinas normales de C_4 a C_8 , o un material rico en butano normal, un material rico en n-hexano, etc. En realizaciones de craqueado hidrogenante, el material de carga es típicamente un gasoil, aceite de ciclo craqueado pesado, etc. Además, puede isomerizarse convenientemente un compuesto alcohilaromático empleando el catalizador de la presente invención. Igualmente, pueden convertirse 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 conocidos en la técnica, en los que se emplea un catalizador de doble función.

15 En una realización de reformado, generalmente se prefiere utilizar el nuevo compuesto catalítico en un medio ambiente sustancialmente exento de agua. Para conseguir esta condición en la zona de reformado es esencial controlar la concentración de agua presente en el material de carga y en la corriente de hidrógeno que se introducen en la zona. Ordinariamente se obtienen los mejores resultados cuando la cantidad total de agua que entra en la zona de conversión procedente de cualquier origen es mantenida en un valor inferior a 50 ppm., y prefe-

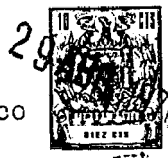


5
10
15
20
25

preferiblemente menos de 20 ppm., expresada como peso de agua equivalente en el material de carga. En general, esto puede conseguirse por medio de un control cuidadoso del agua presente en el material de carga y en la corriente de hidrógeno; el material de carga puede secarse empleando cualquier medio de desecación adecuado conocido en la técnica, 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, y adsorbentes similares. De modo similar, el contenido de agua del material de carga puede ajustarse por medio de operaciones adecuadas de destilación en una columna de fraccionamiento o dispositivo similar. Y en algunos casos puede utilizarse una combinación de secado por adsorbente y secado por destilación para efectuar una casi completa eliminación del agua del material de carga. Preferiblemente, el material de carga 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 conseguirse de modo conveniente poniendo en contacto la corriente de hidrógeno con un desecante adecuado, como por ejemplo los mencionados anteriormente.

30

En la realización de reformado es extraída una corriente de efluente de la zona de reformado, y se hace pasar, a través de unos medios de enfriamiento, a una zona de separación, que típicamente se mantiene a aproxi-



madamente -4°C a 37.7°C , en la que se separa un gas rico en hidrógeno de un producto líquido de alto índice de octano, denominado comúnmente reformado. Preferiblemente, al menos una parte de este gas rico en hidrógeno es extraída de la zona de separación y 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 reciclada de nuevo, por medios compresores adecuados, a la zona de reformado. La fase líquida de la zona de separación es extraída después típicamente, y usualmente es tratada en un sistema de fraccionamiento, para ajustar su concentración de butano, con el fin de controlar la volatilidad del reformado resultante en su intervalo inferior de ebullición.

Las condiciones utilizadas en las numerosas realizaciones de conversión de hidrocarburos de la presente invención son las utilizadas normalmente en la técnica para la reacción particular, o la combinación de reacciones, que ha de llevarse a cabo. Las condiciones de isomerización de compuestos alcohilaromáticos, por ejemplo, incluyen: una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 538°C ; una presión de la atmosférica a aproximadamente 105 kg/cm^2 manométricos; una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburos de aproximadamente $0.5:1$ a aproximadamente $20:1$, y una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV), calculada como volumen equivalente de líquido del material de carga puesto en contacto con el catalizador por hora, dividido por el volumen de la zona de conversión que contiene catalizador) de aproximadamente 0.5 h^{-1} a 20 h^{-1} . Las condiciones de deshidrogenación inclu-

377570



29
yen: una temperatura de aproximadamente 371°C a aproxima-
damente 676'7°C, una presión de aproximadamente 0'1 a
aproximadamente 10 atmósferas, una LHSV de aproxima-
damente 1 a 40 h.⁻¹, y una proporción molar de hidrógeno a hi-
drocarburo de aproximadamente 1:1 a 20:1. De igual modo,
5 las condiciones típicas de craqueado hidrogenante inclu-
yen: una presión de aproximadamente 35 kg/cm² manométricos a aproximadamente 210 kg/cm² manométricos, una tempe-
ratura de aproximadamente 204'4°C a aproximadamente 482°C,
10 una LHSV de aproximadamente 0'1 h.⁻¹ a aproximadamente
10 h.⁻¹, y velocidades de circulación de hidrógeno de
aproximadamente 180 litros a 1800 litros en condiciones
estándar por litro de material de carga.

15 En la realización de reformado de la presen-
te invención la presión utilizada se selecciona en el in-
tervalo de aproximadamente 3'5 kg/cm² manométricos a
aproximadamente 70 kg/cm² manométricos, siendo la presión
preferida de aproximadamente 7 kg/cm² manométricos a
aproximadamente 42 kg/cm² manométricos. De hecho, una
20 ventaja particular de la presente invención es que permi-
te una operación estable a presión inferior a las utili-
zadas hasta ahora con éxito en los llamados sistemas
"continuos" de reformado (es decir reformado durante pe-
ríodos de aproximadamente 5290 a aproximadamente 70.600
25 litros de material de carga por kilogramo de catalizador,
sin regeneración). Es decir, el catalizador de la presen-
te invención permite el funcionamiento de un sistema de
reformado continuo a presión inferior (es decir, de 7 a
24'5 kg/cm² manométricos) durante aproximadamente la mis-
30 ma o mayor vida del catalizador antes de su regeneración,



como hasta ahora se ha realizado con catalizadores convencionales a presiones superiores (es decir, de 28 a 42 kg/cm² manométricos). Por otro lado, la característica de estabilidad del catalizador de la presente invención permite que en operaciones de reformado efectuadas a presiones de 28 a 42 kg/cm² manométricos se consiga una vida del catalizador sustancialmente más larga antes de su regeneración.

De modo similar, la temperatura requerida para el reformado es en general inferior a la necesaria para una operación similar de reformado en que se emplea un catalizador de alta calidad de la técnica anterior. Esta importante y deseable característica de la presente invención es consecuencia de la selectividad del catalizador para las reacciones de mejora del índice de octano, que son inducidas preferiblemente en una operación típica de reformado. Por tanto, la presente invención requiere una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente - - 426'7°C a aproximadamente 593'3°C, y preferiblemente de aproximadamente 482°C a aproximadamente 565'5°C. Como es sabido por los expertos en la técnica del reformado continuo, la selección inicial de la temperatura en este amplio intervalo se hace fundamentalmente en función del índice de octano deseado en el producto de reformado, considerando las características del material de carga y del catalizador. Usualmente, la temperatura es aumentada lentamente después durante la operación, para compensar la inevitable desactivación que tiene lugar, para proporcionar un producto de índice de octano constante. Por tanto, una característica de la presente invención es que la ve-

locidad a la que se aumenta la temperatura para mantener un producto de índice de octano constante es sustancialmente inferior para el catalizador de la presente invención que para un catalizador de reformado de alta calidad fabricado exactamente de la misma manera que el de la presente invención, pero sin inclusión del componente de estaño. Para el catalizador de la presente invención, además, la pérdida de producción de C_5+ para un aumento dado de temperatura es sustancialmente menor que para un catalizador de reformado de alta calidad de la técnica anterior. Además, la producción de hidrógeno es sustancialmente mayor.

En la realización de reformado de la presente invención se utiliza también, corrientemente, suficiente hidrógeno para suministrar una proporción de aproximadamente 2'0 a aproximadamente 20 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo que entra en la zona de reformado, obteniéndose excelentes resultados empleando de aproximadamente 7 a aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo. Igualmente, la velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) empleada en el reformado se selecciona en el intervalo de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 10'0 $h.^{-1}$, siendo preferido un valor en el intervalo de aproximadamente 1'0 a aproximadamente 5'0 $h.^{-1}$. En realidad, una característica de la presente invención es que, para el mismo grado de severidad, permite efectuar operaciones a mayor LHSV que la que normalmente puede conseguirse con estabilidad en un procedimiento de reformado continuo con un catalizador de reformado de alta calidad de la técnica anterior. Esta última característica es de





enorme importancia económica, porque permite que un procedimiento de reformado continuo se efectúe a igual nivel de producción con menos reserva de catalizador que la utilizada hasta ahora con catalizadores de reformado convencionales, sin sacrificio alguno de la vida del catalizador hasta su regeneración.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar mejor la preparación del compuesto catalítico de la presente invención y su empleo en la conversión de hidrocarburos. Se entiende que los ejemplos se dan sólo con fines de ilustración, y no ha de considerarse que limitan indebidamente el amplio objeto y espíritu de las reivindicaciones anexas.

EJEMPLO I

En este ejemplo se muestra un método para preparar el compuesto catalítico preferido de la presente invención.

Fué preparado un material de soporte de alúmina, que constaba de esferas de 1'6 mm., de la manera siguiente: formando un sol de cloruro de hidroxil alúmina disolviendo gránulos de aluminio sustancialmente puro en una disolución de ácido clorhídrico, añadiendo hexametil-entetramina al sol resultante, gelificando la disolución resultante haciéndola gotear en un baño de aceite para formar partículas esféricas de un hidrogel de aluminio, envejeciendo y lavando las partículas resultantes, y finalmente secando y calcinando las partículas envejecidas y lavadas, para formar partículas esféricas de alúmina gamma que contienen aproximadamente 0'3% en peso de cloro combinado. En lo que respecta a este método de preparar



el material de soporte preferido, se dan detalles adicionales en la Patente de los EE.UU. Nº 2.620.314.

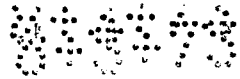
5 Las partículas de alúmina gamma resultantes fueron puestas después en contacto con una disolución de impregnación que contenía ácido cloroplatínico, cloruro de hidrógeno y cloruro estánnico, en proporciones suficientes para producir un compuesto final que contenía 0'75% en peso de platino y 0'5% en peso de estaño, calculados como elementos. Las esferas impregnadas fueron se-
10 cadas después a una temperatura de aproximadamente 149°C durante aproximadamente una hora, y después calcinadas en una atmósfera de aire a una temperatura de aproximadamente 496°C durante aproximadamente 1 hora. Las esferas calcinadas resultantes fueron puestas después en contacto
15 con una corriente de aire que contenía H₂O y ClH en una relación molar de aproximadamente 40:1, durante aproximadamente 4 horas a 524°C.

Se analizaron las partículas de catalizador resultantes, y se comprobó que contenían, calculados como
20 elementos, aproximadamente 0'75% en peso de platino, aproximadamente 0'5% en peso de estaño, y aproximadamente 0'85% en peso de cloro. El catalizador resultante se denomina Catalizador A.

EJEMPLO II

25 En este ejemplo se ilustra un método alternativo para preparar el compuesto catalítico preferido de la presente invención.

Se preparó un sol de cloruro de hidroxil alúmina disolviendo gránulos de aluminio sustancialmente
30 puro en una disolución de ácido clorhídrico. En este sol



se disolvió después una cantidad de cloruro estánnico cal-
 culada para dar un catalizador final que contenía 0'5% en
 peso de estaño. Después se añadió hexametilentetramina a
 la mezcla resultante, para formar una disolución de goteo
 5 que después fué gelificada haciéndola gotear en un baño
 de aceite, de manera escogida para formar partículas es-
 féricas de un hidrogel de aluminio, con un diámetro medio
 de aproximadamente 1'6 mm. Las partículas de hidrogel es-
 féricas resultantes fueron después envejecidas y lavadas
 10 en una disolución amoniaca, y después secadas y calcina-
 das para formar partículas de alúmina gamma que contenían
 0'3% en peso de cloro combinado y aproximadamente 0'5%
 en peso de estaño. En lo que se refiere a la sistemática
 de este método de preparación del material de soporte se
 dan detalles adicionales en la Patente de los EE.UU. No
 15 2.620.314.

Las partículas resultantes comprendían una
 combinación íntima de óxido de estaño con alúmina. Fueron
 impregnadas después con una disolución acuosa que contenía
 20 ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno en cantidades
 suficientes para dar un compuesto final que contenía apro-
 ximadamente 0'75% en peso de platino. Después, las esferas
 impregnadas fueron secadas a una temperatura de aproxima-
 damente 149°C durante aproximadamente 1 hora, y calcina-
 25 das en una atmósfera de aire a una temperatura de aproxi-
 madamente 524°C durante aproximadamente 1 hora. Después,
 las esferas calcinadas resultantes fueron puestas en contac-
 to con una corriente de aire que contenía H₂O y ClH en una
 relación molar de aproximadamente 40:1 durante aproximada-
 30 mente 4 horas, y a aproximadamente 524°C.



Después, las esferas fueron sometidas a un tratamiento de pre-reducción en seco poniéndolas en contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente puro que contenía sustancialmente menos de 20 ppm. en volumen de H₂O, a una temperatura de aproximadamente 552°C, una presión ligeramente superior a la atmosférica, y un caudal de la corriente de hidrógeno a través de las partículas de catalizador correspondiente a una velocidad espacial horaria de gas de aproximadamente 720 h.⁻¹ durante un período de aproximadamente 1 hora. El catalizador pre-reducido resultante fué puesto después en contacto con una mezcla gaseosa, sustancialmente exenta de agua, de H₂ y SH₂, en proporción de aproximadamente 10:1, en condiciones sustancialmente idénticas a las empleadas durante la operación de pre-reducción.

El catalizador resultante fué analizado, y se comprobó que contenía, como elementos, 0'75% en peso de platino, aproximadamente 0'5% en peso de estaño, aproximadamente 0'85% en peso de cloro, y aproximadamente 0'1% en peso de azufre. En adelante se denomina Catalizador B. Las diferencias principales entre el Catalizador B y el Catalizador A se refieren a su modo de preparación (el componente de estaño fué incorporado en el Catalizador A por impregnación simultánea, y en el Catalizador B por coprecipitación con el material de soporte), y al tratamiento previo efectuado sobre los mismos (es decir, el Catalizador A no fué pre-reducido y sulfurado y se utiliza en la forma oxidada, con la consiguiente reducción in situ durante el arranque, mientras que el Catalizador B fué previamente reducido y sulfurado).

377570

EJEMPLO III



Para comparar los nuevos compuestos catalíticos de la invención con los de la técnica anterior de una manera prevista para poner de manifiesto los efectos beneficiosos del componente de estaño, se hizo un ensayo de comparación entre los catalizadores de la presente invención, catalizadores A y B, y catalizadores de control, catalizadores C y D, preparados de manera exactamente igual que la dada anteriormente para el catalizador A y B, pero sustancialmente en ausencia del componente de estaño. Es decir, el catalizador C es una combinación de platino y cloro con un material de soporte de alúmina gamma, en cantidad suficiente para obtener un catalizador que contiene, calculados como elementos, aproximadamente 0'75% en peso de platino y aproximadamente 0'85% en peso de cloro. Igualmente, el catalizador D es una combinación de platino y cloro con alúmina gamma, en proporción suficiente para obtener un catalizador que contiene, calculados como elementos, 0'75% en peso de platino, 0'85% en peso de cloro, y aproximadamente 0,1% de azufre. Los catalizadores C y D son ilustrativos de los catalizadores comerciales de reformado de alta calidad.

Estos catalizadores fueron sometidos por separado a un ensayo de evaluación de alta severidad, previsto para determinar su actividad y selectividad relativas para el reformado de un material de carga del intervalo de ebullición de la gasolina. En todos los ensayos se utilizó el mismo material de carga, cuyas características se dan en la Tabla I. Ha de indicarse que este ensayo es efectuado en condiciones de ausencia sustancial



de agua, siendo la única fuente importante de agua las 5'9 ppm en peso presentes en el material de carga.

TABLA I. ANALISIS DE NAFTA PESADA DE KUWAIT

	Densidad API a 10°C	60'4
5	Punto inicial de ebullición, °C	84'4
	Punto de ebullición del 10%, °C	96
	Punto de ebullición del 50%, °C	124'3
	Punto de ebullición del 90%, °C	160'4
	Punto final de ebullición, °C	182
10	Azufre, ppm. en peso	0'5
	Nitrógeno, ppm. en peso	0'1
	Comp. aromáticos, % en vol.	8
	Parafinas, % en vol.	71
	Naftenos, % en vol.	21
15	Agua, ppm	5'9
	Indice de octano F-1 neto	40'0

Este ensayo fué ideado específicamente para determinar, en un período muy corto de tiempo, si el catalizador que se está evaluando tiene características superiores para el procedimiento de reformado. Consta de seis períodos que comprende un período de preparación de seis horas seguido de un período de ensayo de diez horas efectuado a temperatura constante, tiempo durante el cual se recoge un producto reformado de C_5+ . Fué llevado a cabo en una instalación de reformado a escala de laboratorio, que comprendía un dispositivo de reacción que contenía el catalizador, la zona de separación de hidrógeno, una columna desbutanizadora, medios adecuados con calentamiento, bombeo y condensación, etc.

En esta instalación, una corriente de reci-

85873



clo de hidrógeno y el material de alimentación se mezclan y se calientan hasta la temperatura de conversión deseada. La mezcla resultante se hace entrar después en circulación descendente a 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 12'8°C, e introducida en una zona de separación, en la que se separa una fase gaseosa rica en hidrógeno de una fase líquida. Una parte de la fase gaseosa se hace pasar continuamente a través de un depurador de sodio de elevada área superficial, y la corriente de hidrógeno resultante, sustancialmente exenta de agua, es reciclada al dispositivo de reacción para suministrar hidrógeno para la reacción, y el exceso con respecto al necesario para la presión de la instalación es recuperado en forma de gas del separador en exceso. Además, la fase líquida procedente de la zona de separación es extraída de la misma y llevada a la columna desbutanizadora, en la que las fracciones ligeras se extraen como cabezas en forma de gas de desbutanizador, y se recupera como colas una corriente de reformado de C₅+

Las condiciones empleadas en este ensayo son: una temperatura constante de aproximadamente 516'7°C para los tres primeros períodos, y después una temperatura constante de aproximadamente 535'6°C para los tres últimos períodos, una velocidad espacial horaria de líquido de 3'0, una presión de salida del dispositivo de reacción de 7 kg/cm² manométricos, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo que entra en el dispositivo de reacción

377570



de 10:1.

Este ensayo a dos temperaturas está destinado a producir rápida y eficientemente dos puntos sobre la curva producción-índice de octano para los catalizadores particulares. Las condiciones utilizadas se leccionan teniendo en cuenta la experiencia para producir la máxima cantidad de información sobre la capacidad del catalizador en ensayo para responder a una operación de alta severidad.

5

Los resultados de ensayos independientes efectuados con los catalizadores A, B, C y D se presentan, para cada período de ensayo, en la tabla II, expresados en términos de la temperatura de entrada al dispositivo de reacción en °C, producción de C₅+ en % en volumen con respecto al material de carga, producción neta de gas del separador en exceso, en litros en condiciones estándar por litro de material de carga (LCE/l), gas de cabeza de la columna desbutanizadora en LCE/l., y el índice de octano F-1 neto.

10

15

20

377570



TABLA II- RESULTADOS DE ENSAYOS ACELERADOS DE HERRILLADO OCH

ICS CARNALIZADORES A, B, C Y D

Período de	A, 80	0.5, % en vol.	Gas del separador,
			<u>LOE/L</u>
<u>Catalizador A</u>	-- 0.75 % en peso Pt, 0.5 % en peso Sn, y 0.85 %		
1	516'7	--	267'3
2	516'7	84.2	259
3	516'7	--	258
4	535'6	--	300'4
5	535'6	81.0	295
6	535'6	--	287'5
<u>Catalizador C</u>	-- 0.75 % en peso Pt, y 0.85 % en peso Cl		
1	524	79.9	241'5
2	520'6	--	225'7
3	521	84.9	221'2
4	540	--	251'6
5	540'5	81.5	248'...
6	540'5	80.7	250'2

Gas del desbutanizador,	Indice de octano,
<u>LOE/L</u>	<u>F-1 neto</u>
en peso Cl	
13	95.6
11'2	94.6
11'2	94.5
13	99.2
12'6	98.6
12'4	98.2
16'2	95.6
13'2	92.5
12'4	90.8
13'8	95.9
14'0	95.5
14'6	94.9

377570

377570

TABLA II- RESULTADOS DE ENSAYOS ACELERADOS DE REFORMADO CON

LOS CAT

<u>Período N°</u>	<u>T, °C</u>	<u>C₅₊, % en vol.</u>	<u>Gas del separador, LCE/1</u>	<u>Ga en peso</u>
<u>Catalizador A - - 0.75 % en peso Pt, 0.5 % en peso Sn, y 0.85 %</u>				
1	516'7	- -	267'3	
2	516'7	84.2	259	
3	516'7	- -	258	
4	535'6	- -	300'4	
5	535'6	81.0	295	
6	535'6	- -	287'5	
<u>Catalizador C - - 0.75 % en peso Pt, y 0.85 % en peso Cl</u>				
1	524	79.9	241'5	
2	520'6	- -	225'7	
3	521	84.9	224'2	
4	540	- -	251'6	
5	540'5	81.5	248	
6	540'5	80.7	250'2	

377570

REFORMADO CON

LOS CATALIZADORES A, B, C y D



del separador,

Gas del desbutanizador,

Indice de octano,

LCE/l

LCE/l

F-1 neto

Sn, y 0.85 %

en peso Cl

267'3

13

95.6

259

11'2

94.6

258

11'2

94.5

300'4

13

99.2

295

12'6

98.6

287'5

12'4

98.2

en peso Cl

241'5

16'2

95.6

225'7

13'2

92.5

221'2

12'4

90.8

251'6

13'8

95.9

248

14'0

95.5

250'2

14'6

94.9

377570

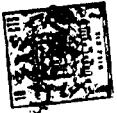


Tabla II- RESULTADOS DE ENSAYOS ACELERADOS DE ROTACION CON LOS CATALIZADORES A, B, C Y D (Continuación)

Período de	C_{50}^+ , % en vol.	Gas del separador, LGE/l	Gas del desbutanizador, LGE/l	Índice de octano, T-1 neto
<u>Catalizador B</u> - - 0.75 % en peso Pt, 0.5 % en peso Sn, 0.85 % en peso Cl, y 0.1 % en peso S				
1	516'7	264'6	13'5	96.6
2	516'7	259'4	11'9	95.5
3	516'7	250'7	11'5	94.7
4	535'6	287'5	12'8	98.7
5	535'6	282'4	12'6	98.0
6	535'6	277'6	12'6	98.0
<u>Catalizador D</u> - - 0.75 % en peso Pt, 0.85 % en peso Cl y 0.1 % en peso S				
1	516'7	240'8	12'4	93.6
2	516'7	234'2	12'4	92.7
3	516'7	226'4	13	92.0
4	535'6	254'5	16'2	96.3
5	535'6	244'6	16'2	95.3
6	535'6	239'4	16'4	94.5

377570

377570

TABLA II- RESULTADOS DE ENSAYOS ACELERADOS DE REFORIADO CON LOS CATA

Período N°	T, °C	C ₅₊ , % en vol.	Gas del separa- dor, LCE/1	Gas
<u>Catalizador B</u> - - 0.75 % en peso Pt, 0.5 % en peso Sn, 0.85 % en peso Cl,				
1	516'7	- -	264'6	
2	516'7	84.1	259'4	
3	516'7	- -	250'7	
4	535'6	- -	287'5	
5	535'6	81.3	282'4	
6	535'6	- -	277'6	
<u>Catalizador D</u> - - 0.75 % en peso Pt, 0.85 % en peso Cl y 0.1 % en peso				
1	516'7	83.0	240'8	
2	516'7	- -	234'2	
3	516'7	84.0	226'4	
4	535'6	79.4	254'5	
5	535'6	- -	244'6	
6	535'6	80.4	239'4	

377570

REFORMADO CON LOS CATALIZADORES A, B, C y D (Continuación)



Gas del separador, LCE/l	Gas del desbutanizador, LCE/l	Indice de octano, F-1 neto
so Sn, 0.35 % en	peso Cl, y 0.1 % en peso S	
264'6	13'5	96.6
259'4	11'9	95.5
250'7	11'5	94.7
287'5	12'8	98.7
282'4	12'6	98.0
277'6	12'6	98.0
so Cl y 0.1 % en	en peso S	
240'8	12'4	93.6
234'2	12'4	92.7
226'4	13	92.0
254'5	16'2	96.3
244'6	16'2	95.3
239'4	16'4	94.5

377570



Recordando que los catalizadores A y B son los catalizadores activados y que los catalizadores C y D son los catalizadores de control, de los datos presentados en la tabla II se deduce evidentemente que los catalizadores de la presente invención son netamente superiores a los catalizadores de control, tanto en actividad como en selectividad. Como se indicó anteriormente en la Memoria, una buena medida de la actividad de un catalizador de reformado producido en las mismas condiciones; teniendo esto en cuenta, los catalizadores A y B eran más activos que los catalizadores C y D en ambas condiciones de temperatura. Sin embargo, la actividad es sólo la mitad de la cuestión; la actividad ha de ir emparejada con la selectividad para manifestar una superioridad. La selectividad se mide directamente por referencia a la producción de C_5^+ , e indirectamente por referencia a la producción de gas del separador, que es aproximadamente proporcional a la producción neta de hidrógeno, que a su vez es un producto de la reacción preferida de mejora del índice de octano, y por referencia a la producción de gas del desbutanizador, que es una medida aproximada del craqueado hidrogenante no deseado, y ha de minimizarse en el caso de un catalizador altamente selectivo. Observando de nuevo los datos presentados en la Tabla II, y empleando estos criterios de selectividad, es evidente que los catalizadores A y B son más selectivos que los catalizadores C y D.

Por lo tanto, es evidente que el estaño es un activador eficiente y eficaz de un catalizador de reformado que contiene platino, y que los compuestos cata-



líticos de la presente invención son más activos y selectivos que los catalizadores de reformado de alta calidad de la técnica anterior.

EJEMPLO IV

5 Para medir las características de estabilidad del compuesto catalítico de la presente invención, se efectuó un ensayo de comparación ligeramente diferente con los catalizadores B y su control, el catalizador D. Este ensayo se ideó para medir, de modo acelerado, las
10 características de estabilidad del catalizador que se ensaya en una operación de reformado de alta severidad.

El ensayo constaba de seis períodos de 24 horas, con un período de preparación de 12 horas seguido de un ensayo de 12 horas. Las características del material
15 de alimentación empleado se dan en la Tabla I. Las condiciones empleadas fueron: una presión de salida del dispositivo de reacción de 7 kg/cm^2 manométricos, una velocidad espacial horaria de líquido de 1.5 h.^{-1} , una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 10:1, y una temperatura de entrada que fué ajustada continuamente durante
20 todo el ensayo para mantener un índice de octano previsto de C_5^+ , F-1 neto, de 102. Ha de indicarse que son condiciones excepcionalmente severas.

La instalación de reformado empleada era
25 idéntica, en estructura y diagrama de flujo, a la descrita en el Ejemplo III.

Los resultados del ensayo de comparación se expresan en la Tabla III en términos de la temperatura requerida para fabricar octano, de la producción de C_5^+ ,
30 y de la producción de gas.

377570



TABLA III- RESULTADOS DEL ENSAYO DE ESTABILIDAD EN OXIDACIONES ALTERNANTE SEVERAS CON LOS CATALIZADORES B Y D

<u>Período</u>	<u>A, %</u>	<u>O₂t, % en vol.</u>	<u>Gas del separador, ICE/l.</u>	<u>Gas del desbutanizador, ICE/l.</u>
<u>Catalizador B - 0.75 % en peso Pt, 0.5 % en peso Sn, 0.85 % en peso Cl y 0.1 % en peso S</u>				
1	519'5	74.9	317'5	13'8
2	527'2	--	329'4	14
3	532'2	74.9	322'7	14'2
4	535'6	74.4	318'2	14'8
5	--	--	--	--
6	541	72.6	313	15'6
<u>Catalizador D - 0.75 % en peso Pt, 0.85 % en peso Cl, 0.1 % en peso S</u>				
1	525	69.4	327'4	19'4
2	534	69.9	322	19'2
3	549'4	69.8	315'2	20'2
4	562'2	62.5	309'8	27'4
5	594'4	--	--	--
6	--	--	--	--

377570

377570

CONDICIONES ALTAMENTE SEVERAS CON LOS CATALIZADORES B y D



Gas del separador, LCE/l. Gas del desbutanizador, LCE/l.

Gas Sn, 0.85 % en peso Cl y 0.1 % en peso S

317'5	13'8
329'4	14
322'7	14'2
318'2	14'8
--	--
313	15'6

Gas Cl, 0.1 % en peso S

327'4	19'4
322	19'2
315'2	20'2
309'8	27'4
--	--
--	--

377570



Observando la Tabla III, es evidente que el catalizador de la presente invención, catalizador B, es sensiblemente más estable que el catalizador de control, el catalizador D. Esto es cierto tanto en la estabilidad de la temperatura como en la estabilidad del rendimiento. Aún más sorprendentemente, la producción de C₅+ con el catalizador B es consistentemente superior a la producida por el catalizador D. Por ello, este ensayo acelerado de estabilidad, pone más aún de manifiesto el efecto sinérgico del componente de estaño sobre el catalizador que contiene platino, y el importante progreso en la técnica del reformado que éste permite.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 17 de Marzo de 1.969, bajo el Nº 807.910, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

- 1.- Un procedimiento para convertir un hidrocarburo, que comprende someter dicho hidrocarburo a



un contacto, a temperatura y presión elevadas y en presencia de hidrógeno, con un compuesto catalítico que comprende un material de soporte poroso, un componente metálico del grupo del platino, y un componente de estaño, y recuperar los productos de conversión resultantes.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, además, porque el componente metálico de platino está presente en una cantidad en el intervalo de desde aproximadamente 0'01 a aproximadamente 1'0% en peso, y el componente de estaño está presente en una cantidad en el intervalo de desde aproximadamente 0'01 a aproximadamente 5'0% en peso, calculados como elementos.

3.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado, además, porque el material de soporte poroso comprende un óxido inorgánico refractario, y el compuesto catalítico contiene también un componente de halógeno en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1'5% en peso.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado, además, porque el óxido inorgánico refractario comprende alúmina, y porque el componente de halógeno comprende cloro o un compuesto del mis

23-8-72



mo, o flúor o un compuesto del mismo.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, además, por que el componente metálico del grupo del platino comprende platino o un compuesto del mismo.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado, además, por que la proporción atómica del componente metálico del grupo del platino al componente de estaño presentes en el compuesto catalítico está en el intervalo de desde aproximadamente 0'1:1 a aproximadamente 3:1.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado, además, por someter a una fracción de gasolina a un contacto con el compuesto catalítico, a una temperatura en un intervalo de desde aproximadamente 426°C a aproximadamente 593°C, una presión en un intervalo de desde aproximadamente 3'4 a aproximadamente 68 atmósferas manométricas, una velocidad espacial horaria de líquido en el intervalo de desde aproximadamente 0'1 a aproximadamente 10, y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo en el intervalo de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20, y recuperar un producto de gasolina resultante de mejor índice de octano.

8.- Un procedimiento según cualquiera

25
23-8-72



de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado, además, porque el compuesto catalítico es reducido con hidrógeno en condiciones de ausencia sustancial de agua, antes de poner en contacto el hidrocarburo con él.

5 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado, además, por que el compuesto catalítico lleva combinado con él un componente de azufre en una cantidad en el intervalo de desde aproximadamente 0'05 a aproximadamente 0'5 por ciento en peso, calculado como elemento.

10 10.- Un procedimiento para convertir un hidrocarburo.

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

15 Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 AGO. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
For. Fedati

20
25
23-8-72

377570