

54373

384096

P.- 45.852
U.S. Serial N^os.
865.010, 7.061,
8.663 y 13.044

14 ABR



Memoria descriptiva

SECCION	_____
CLASIFICACION	_____
NO. C10	_____
NO. G	_____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 100 West 10th Street, Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América y con oficina en 200 Bush Street, San Francisco, California, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL REFORMADO DE HIDROCARBUROS"

(Clase Internacional C10g)

ANTECEDENTES DEL INVENTO .-



Campo de acción

La presente invención está dirigida hacia procesos de hidroconversión de hidrocarburos, y más particularmente, a procesos de reformación. Incluso más particularmente, el presente invento concierne a un compuesto catalítico y un proceso para la hidroconversión de hidrocarburos en presencia del compuesto catalítico. El catalizador comprende un componente del grupo del platino y un componente de estaño en asociación con un agente portador poroso sólido. El catalizador puede incluso incluir ventajosamente 0,01 a 3 por ciento en peso de un componente de renio.

Técnica anterior

Procesos de hidroconversión de hidrocarburos, como craqueo hidrogenante, hidrogenación, refinado hidrogenante, isomerización, alcohilación, desulfuración y reformado, son de especial importancia para la industria del petróleo como medios para mejorar la calidad y utilidad de los hidrocarburos. La demanda de una diversidad de productos hidrocarbonados, incluyendo, por ejemplo, gasolina de alta calidad, ha conducido al desarrollo de muchos catalizadores y procedimientos para convertir hidrocarburos, en presencia de hidrógeno, en productos útiles. Un proceso de hidroconversión de hidrocarburos especialmente importante es el reformado. Aún cuando muchos aspectos del presente invento son discutidos en términos de reformado, debe entenderse que la invención presente está relacionada también con otros procesos de hidroconversión de hidrocarburos.

384096



En el desarrollo de catalizadores para procesos de hidroconversión catalítica es muy importante que el catalizador presente no sólo la capacidad para desempeñar inicialmente las funciones especificadas, sino también que tenga la capacidad para desempeñarlas satisfactoriamente durante períodos de tiempo prolongados. Así, en el desarrollo de nuevos catalizadores, la atención debe ser dirigida hacia las características de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. La actividad de un catalizador es una medida de la facultad del catalizador para convertir los hidrocarburos reaccionantes en productos a un nivel específico de severidad, es decir, a una determinada temperatura, presión, proporción molar hidrógeno-hidrocarburo, etc. La selectividad del catalizador se refiere a la facultad del catalizador para producir altos rendimientos de los productos deseados, y consiguientemente bajos rendimientos de productos no deseados. La estabilidad de un catalizador es una medida de la facultad del catalizador para mantener las características de actividad y selectividad durante un período de tiempo determinado. Así, por ejemplo, un catalizador para un reformado debe tener buena selectividad, es decir, ser capaz de producir altos rendimientos de productos de gasolina con alto octanaje, y consecuentemente bajos rendimientos de gases de hidrocarburos ligeros. El catalizador debe también poseer buena actividad de manera que la temperatura necesaria para producir un producto de cierta calidad no deba ser demasiado alta. Al mismo tiempo, la estabilidad debe ser tal que las características de actividad y selectividad puedan mantenerse durante prolongados pe-



ríodos del proceso de reformado. Así, la temperatura de
estabilidad, que es habitualmente medida como velocidad
de envenenamiento del catalizador, debe ser tal que la
temperatura no necesite ser elevada a una velocidad exce-
sivamente alta con el fin de mantener la conversión de la
5 alimentación en un producto con octanaje constante. Al
mismo tiempo la estabilidad de rendimiento del cataliza-
dor debe ser tal que la producción de valiosos productos
de gasolina de C_5^+ no baje apreciablemente durante una
10 operación prolongada a conversión constante.

Como se indica arriba, la presente invención
conciérne especialmente al reformado catalítico, es decir,
al tratamiento de fracciones o alimentaciones de nafta
para mejorar el octanaje. La mayor parte de las operacio-
15 nes de reformado catalítico están caracterizadas por em-
plear catalizadores que comprenden componentes de metales
aceleradores de deshidrogenación asociados con agentes
portadores porosos sólidos, catalizadores que aceleran
selectivamente reacciones de hidrocarburos tales como la
20 deshidrogenación de naftenos a aromáticos, deshidrocicli-
zación de parafinas a naftenos y aromáticos, isomeriza-
ción de parafinas normales a isoparafinas, y craqueo hi-
drogenante de parafinas de cadenas relativamente largas.
La mayor parte de los catalizadores utilizados en proce-
25 sos de reformado comprenden componentes del grupo del
platino, especialmente platino, es asociación con agentes
portadores porosos sólidos, por ejemplo, alúmina. Los es-
fuerzos de los investigadores se han dirigido a buscar
sustituyentes para el platino y/o a buscar activadores
30 catalíticos para ser usados con catalizadores de platino



a fin de incrementar sus características de actividad, estabilidad y selectividad.

RESUMEN DEL INVENTO .-

5

De acuerdo con el presente invento, un proceso mejorado de hidroconversión puede ser llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende un componente del grupo del platino, un componente de estaño, y un halógeno asociados con un agente portador sólido. El componente del grupo platino está presente en una cantidad de 0,01 a 5 por ciento en peso basado sobre el catalizador acabado; De preferencia el componente del grupo del platino es seleccionado del grupo que consiste en un componente de platino, y un componente de platino mas un componente de iridio. De preferencia el componente de estaño se encuentra en una cantidad de 0,01 a 5 por ciento en peso y el halógeno en una cantidad de 0,1 a 3 por ciento en peso, basado sobre el catalizador acabado. El catalizador puede también incluir en forma ventajosa 0,01 a 3 por ciento en peso de un componente de renio. El proceso de hidroconversión de hidrocarburos es preferentemente el reformado de nafta o fracciones de gasolina para obtener productos de alto octanaje.

25

Asimismo, de acuerdo con el presente invento, se ha descubierto una nueva composición de materia catalítica, que comprende un agente portador poroso sólido, preferentemente un portador poroso de óxido inorgánico, que tiene asociado con él desde 0,01 a 5 por ciento en peso de un componente del grupo del platino, 0,01 a 5

30

18 M



por ciento en peso de un componente de estaño, y 0,1 a 3
por ciento en peso de un halógeno. La materia catalítica
puede también ventajosamente comprender 0,01 a 3 por cien
to en peso de un componente de renio. La composición ca-
5 talítica está preferiblemente en un estado reducido. El
nuevo catalizador del invento presente se ha encontrado
que es altamente activo y estable para el reformado de
nafta e hidrocarburos del nivel de ebullición de la gaso-
lina, y, de hecho, es superior a los catalizadores de re-
10 formado comerciales que contienen sólo un componente del
grupo del platino.

Otra de las varias ventajas del presente
invento es que el catalizador no requiere pre-sulfuración
para reducir la formación inicial de hidrocarburos de ba-
15 jo peso molecular durante la fase inicial del proceso de
reformado, en contraste con otros catalizadores de refor-
mado que a menudo requieren ese tratamiento previo para
tal propósito.

20 DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

El invento presente puede ser mejor compren-
dido y explicado en más detalle por referencia a las fi-
guras.

25 FIGURAS 1 y 2 ilustran que la actividad y
estabilidad de reformado de un catalizador convencional
que comprenda platino y cloruro sobre un soporte de alú-
mina, son inferiores a la actividad y estabilidad de un
catalizador que incluya platino, estaño, y cloruro sobre
30 un soporte de alúmina. Las condiciones de operación fue-



ron más severas que las normalmente utilizadas en procesos de reformado a fin de simular la respuesta de los catalizadores a pruebas mucho más prolongados (pruebas de vida). El gráfico en la figura 1 muestra la temperatura promedio del catalizador en función de la duración de la prueba u horas continuadas necesarias para mantener un octano neto de 99 F-1 para cada uno de los dos catalizadores. El gráfico en la figura 2 muestra en función del tiempo continuado el rendimiento producto líquido o gasolina de C₅⁺, teniendo un octanaje neto de 99 F-1 producido durante el reformado de cada uno de los dos catalizadores. De la FIGURA 2 se desprende que el proceso que utiliza el catalizador de platino-estaño rinde cantidades notablemente superiores de producto de octano neto de 99 F-1 en comparación con el proceso que utiliza el catalizador de platino sin estaño.

Las FIGURAS 3 y 4 ilustran, en función del tiempo continuado, la temperatura promedio del catalizador y el rendimiento de gasolina de C₅⁺, respectivamente, para una prueba acelerada del proceso de reformado (como se define en el Ejemplo 2) llevado a cabo de acuerdo con el invento presente, usando un catalizador de platino-estaño-cloruro recién preparado. Las FIGURAS 5 y 6 ilustran la misma información usando un catalizador que fué regenerado y activado como se ha descrito, después de haber sido utilizado en una prueba en instalación piloto. El catalizador respondió adecuadamente a la regeneración y el rendimiento del producto C₅⁺ permaneció alto durante todo el tiempo de funcionamiento. Además, los períodos de reformado tanto con catalizador recién preparado como



con catalizador regenerado y activado, fueron de duración sustancial, es decir, alrededor de 20 a 25 horas. Esto es notable dada la baja presión y la naturaleza acelerada de las pruebas.

5 Las FIGURAS 7 y 8 ilustran la actividad y estabilidad de reformado de un catalizador convencional que incluye 0,3 por ciento en peso de platino sobre un soporte de alúmina, y la mejor actividad y estabilidad

10 de un catalizador que incluye 0,3 por ciento en peso de platino, 0,1 por ciento en peso de renio, y 0,2 por ciento en peso de estaño sobre un soporte de alúmina. Las condiciones de operación, como se definen en los Ejemplos, fueron más severas que las normalmente utilizadas en operaciones de reformado. La FIGURA 7 ilustra que el catalizador de platino-renio-estaño se envenena a una velocidad mucho más baja que el catalizador de platino sin estaño y renio. La FIGURA 8 ilustra que el proceso que utiliza el catalizador de platino-renio-estaño rinde cantidades considerablemente mayores de producto de octano in-

15 to de 102 F-1 que el proceso que utiliza el catalizador de platino sin estaño y renio.

Las FIGURAS 9 y 10 ilustran la alta actividad de un catalizador que incluye 0,3 por ciento en peso de platino, 0,4 por ciento en peso de estaño, 0,1 por

25 ciento en peso de renio, y 1,4 por ciento en peso de halógeno combinado. El catalizador fué activado por calcinación a 510°C en una mezcla de aire y nitrógeno que contenía alrededor de 5 por ciento en peso de oxígeno. El contenido de halógeno del catalizador fué elevado desde

30 un valor de pre-activación de 1,2 por ciento en peso a

18 NOV



1,4 por ciento en peso incluyendo un componente halogenante, concretamente tetracloruro de carbono, con la mezcla de aire-nitrógeno durante la activación.

5 La FIGURA 11 ilustra que un catalizador de platino-estaño-iridio de envenena a una velocidad mucho menor que un catalizador de platino sin estaño e iridio. Al mismo tiempo, el catalizador de platino-estaño-iridio calcinado en presencia de un componente halogenante tiene una velocidad de envenenamiento considerablemente menor
10 que el catalizador de platino sin estaño e iridio, y que el catalizador de platino-estaño-iridio calcinado sin un componente halogenante.

La FIGURA 12 ilustra que los procesos que utilizan catalizadores de platino-estaño-iridio presentan una mejor estabilidad de rendimiento en la producción de
15 producto de octano neto de 99 F-1 que el proceso que utiliza catalizador de platino sin estaño e iridio. También el catalizador de platino-estaño-iridio calcinado en presencia de un componente halogenante tiene una buena estabilidad de rendimiento durante un período de tiempo más
20 largo que el catalizador de platino-estaño-iridio calcinado sin un componente halogenante.

La FIGURA 13 ilustra que el catalizador de platino-estaño-iridio tiene una menor velocidad de envenenamiento que el catalizador de platino-estaño.
25

La FIGURA 14 ilustra que el catalizador de platino-estaño-iridio presenta una buena estabilidad de rendimiento durante un período de tiempo más prolongado que el catalizador de platino-iridio o el catalizador de
30 platino-estaño.

18 N



DESCRIPCION DEL INVENTO

El agente portador poroso sólido o soporte que se utiliza en la preparación del catalizador del inven
5 to presente puede ser cualquiera de un gran número de ma-
teriales en los cuales pueden estar incluídas cantidades catalíticamente activas de un componente del grupo del platino, un componente de estaño y un componente de halógeno. El agente portador poroso sólido puede ser, por
10 ejemplo, carbón vegetal o carbono. De preferencia el agente portador poroso sólido es un óxido inorgánico. Un agente portador de óxido inorgánico con una elevada superficie específica es preferible de manera especial, por ejemplo, un óxido inorgánico que tiene una superficie específica superior a 50 m²/g. Habitualmente los óxidos inorgánicos porosos que son útiles como soportes del catalizador para el invento presente tienen una superficie específica entre 50 y 750 m²/g. Pueden ser utilizados óxidos inorgánicos naturales o sintéticamente producidos o combinaciones de los mismos. Oxidos inorgánicos ácidos típicos que pueden ser utilizados como soportes son los silicatos de aluminio naturales, especialmente cuando han sido tratados con ácido para aumentar la actividad, y también los portadores de cracking sintéticamente producidos
20 como sílice-alúmina, sílice-óxido de zirconio, sílice-alúmina-óxido de zirconio, sílice-magnesia, sílice-alúmina-magnesia, y alumino-silicatos zeolíticos cristalinos. Para procesos de craqueo hidrogenante es habitualmente preferible que el portador incluya un óxido de silicio.
25 Habitualmente, los catalizadores de craqueo hidrogenante
30



preferidos contienen sílice-alúmina, especialmente sílice-alúmina que contenga sílice en el margen de 30 a 99 por ciento en peso.

5 Para procesos de reformación es habitualmente preferido que el catalizador tenga una actividad de craqueo baja, es decir, que tenga acidez limitada. Es preferido para procesos de reformado la utilización de agentes portadores de óxidos inorgánicos tales como magnesia y alúmina. La alúmina es especialmente preferida para los

10 propósitos de este invento. Cualquiera forma de alúmina adecuada en calidad de soporte para catalizadores de reformado puede ser utilizada, por ejemplo, gamma-alúmina, eta-alúmina, etc. La gamma-alúmina es especialmente preferida, Aún más, la alúmina puede ser preparada por una

15 diversidad de métodos satisfactorios para los propósitos de este invento. Así la alúmina puede ser preparada agregando un agente alcalino adecuado como hidróxido de amonio a una sal de aluminio, como cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, etc., en cantidades suficientes para

20 formar hidróxido de aluminio que por desecación y calcinación es convertido en alúmina. La alúmina puede ser preparada por reacción de aluminato de sodio con un reactivo adecuado para producir precipitación, con la consiguiente formación de gel de hidróxido de aluminio. La alúmina

25 puede ser preparada asimismo por reacción de aluminio metálico con ácido clorhídrico, ácido acético, etc., con el fin de formar un hidrosol que pueda ser gelificado con un agente precipitante adecuado, tal como hidróxido de amonio, seguido por desecación y calcinación.

30 El catalizador del presente invento comprende

18 NOV 1970



de en el sentido más amplio un componente del grupo del platino, un componente de estaño, y un halógeno en asociación con un agente portador poroso sólido, concretamente un agente portador de un óxido inorgánico poroso. El componente del grupo del platino debe presentarse en cantidades de 0,01 a 5 por ciento en peso, de preferencia 0,01 a 3 por ciento en peso, basado sobre el catalizador acabado. El componente del grupo del platino incluye todos los miembros del grupo VIII de la Tabla Periódica que tengan un peso atómico superior a 100, es decir, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, así como todos los compuestos y mezclas de cualquiera de ellos. De modo que los componentes del grupo del platino son los metales nobles del Grupo VIII o sus compuestos. Platino y platino más iridio son los componentes preferidos del grupo del platino por su mejor eficacia en el reformado y otras reacciones de hidroconversión. Cuando el platino es utilizado como componente del grupo platino, con o sin iridio, especialmente en procesos de reformado, la cantidad ideal es de 0,01 a 3, preferiblemente 0,1 a 2 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente 0,1 a 0,9 por ciento en peso. Cuando se utiliza platino con iridio, la concentración ideal de iridio es 0,001 a 1 por ciento en peso, preferiblemente 0,01 a 0,3 por ciento en peso. Sin considerar la forma en que el componente del grupo del platino se presente en el agente portador, bien como metal o como compuesto, por ejemplo, como un óxido, haluro, sulfuro, u otro semejante, el porcentaje en peso es calculado como metal. Las referencias a "platino", "iridio", "componente del grupo del platino", etc., se refieren tanto al metal



como a la forma de compuesto.

El componente de estaño está presente en el catalizador en una cantidad de 0,01 a 5 por ciento en peso, preferentemente de 0,01 a 3 por ciento en peso, y más preferentemente aún de 0,1 a 1,5 por ciento en peso, basado sobre el catalizador acabado. Cuando el componente del grupo del platino es platino más iridio y cuando está presente un componente de renio, la cantidad aún más preferida de estaño es desde 0,1 hasta 1,0 por ciento en peso.

El componente de estaño puede existir sobre el soporte en forma metálica o como un compuesto, por ejemplo, como un óxido, sulfuro o similar. La referencia a "estaño" significa que se refiere tanto al metal como a la forma de compuestos de estaño. Sin tener en cuenta la forma en que el estaño existe sobre el soporte, si como metal o en forma de compuesto, el porcentaje en peso se calcula como metal.

Cuando un componente de renio está presente, se encuentra en una cantidad entre 0,01 y 3 por ciento en peso de la composición final y preferentemente entre 0,01 y 1,0 por ciento en peso. El porcentaje en peso es calculado como metal.

El componente del grupo del platino, el componente de estaño y el componente de renio, cuando se incluye renio, pueden estar íntimamente asociados con el portador poroso sólido a través de técnicas adecuadas como intercambio de iones, precipitación, coprecipitación, etc. De preferencia, sin embargo, los componentes son asociados al portador poroso sólido por impregnación. Aún más, uno de los componentes puede ser asociado al portador por un procedimiento, por ejemplo, intercambio de



iones, y el otro componente asociado con el portador por otro procedimiento, por ejemplo, impregnación. Como se indica, sin embargo, los componentes están de preferencia asociados con el portador por impregnación. El catalizador puede ser preparado bien por coimpregnación del componente del grupo del platino, componente de estaño, y componente de renio cuando hay renio presente, o por impregnación sucesiva.

El componente del grupo del platino es asociado al portador poroso sólido preferiblemente por impregnación de compuestos hidrosolubles de metales del grupo del platino. Por ejemplo, el platino puede ser agregado al soporte por impregnación a partir de una solución acuosa de ácido cloroplatínico. Otros compuestos hidrosolubles de platino que pueden ser incorporados como parte de la solución impregnante son, por ejemplo, cloroplatinatos de amonio, cloruro de platino, sales poliamónicas de platino, etc. Compuestos de iridio apropiados para ser incluidos en el portador comprenden, entre otros, ácido cloroirídico, tribromuro de iridio, cloroiridato de amonio, tricloruro de iridio, y bromoiridato de amonio. Compuestos de otros componentes del grupo del platino pueden ser usados, como por ejemplo cloruro de paladio, cloruro de rodio, etc. Soluciones impregnadoras utilizando disolventes orgánicos pueden ser igualmente usadas.

El componente de estaño es asociado preferentemente con el portador poroso sólido, convenientemente, por impregnación. La impregnación puede ser lograda utilizando una solución acuosa de un compuesto adecuado. Sin embargo, cuando se usa un procedimiento de impregna-



ción con estaño acuoso, la sustancia catalítica resultante es preferentemente activada a fin de obtener una actividad catalítica óptima. El proceso de activación más adecuado comprende la reactivación del compuesto catalítico con un gas activante que incluya oxígeno dejando, por ejemplo, fluir el gas activante a través de una capa del catalizador, a una temperatura entre 260°C y 705°C durante al menos 0,5 horas a fin de calcinarlo. Un componente halogenante, por ejemplo, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de terc-butilo, fluoruro de terc-butilo, u otros semejantes, pueden ser preferentemente agregados durante la activación. El gas activante debe estar ligeramente húmedo. El uso de un gas activante ligeramente húmedo es preferible si un componente halogenante es incluido con el gas activante mencionado.

Como otra realización, el componente de estaño es impregnado sobre el portador, que ha sido previamente impregnado con un compuesto susceptible de descomposición del grupo del platino, y calcinado, a partir de una solución orgánica. De este modo, un compuesto de estaño disuelto en éter o alcohol u otro disolvente orgánico adecuado puede ser utilizado como solución impregnadora. Debe prestarse cuidado después de la impregnación para que el material orgánico quede completamente evaporado o eliminado del catalizador antes del calentamiento del catalizador en presencia de una atmósfera reductora, por ejemplo, hidrógeno. Así un secado cuidadoso o una calcinación deben suceder a una impregnación que utilice un disolvente orgánico con el fin de eliminar totalmente las moléculas de hidrocarburos en el catalizador. La presen-



18

cia de hidrocarburos en el catalizador durante el contac-
to con una atmósfera de hidrógeno parece afectar desfavo-
rablemente la eficacia del catalizador durante las reac-
ciones de hidroconversión, por ejemplo, el reformado. La
5 solución orgánica es de preferencia sustancialmente anhi-
dra. La composición catalítica debe ser preferentemente
activada como se describe más arriba para asegurar que
tiene actividad sustancialmente óptima. En general si la
composición catalítica es puesta en contacto con una can-
10 tidad sustancial de humedad durante o después de la impreg-
nación con un componente de estaño, es deseable activar
la composición como se explica arriba a fin de asegurar
que tiene actividad sustancialmente óptima.

Compuestos de estaño adecuados que pueden
15 ser usados para la impregnación son los cloruros, nitra-
tos, sulfatos, acetatos y complejos de aminas. También
los compuestos útiles de estaño incluyen compuestos de
estaño orgánicos, tales como los compuestos de tetraalqui-
lo (tetra-butyl, -fenil, -etil, -propil, -octil, -decil,
20 estaño y otros), y los compuestos de tetra-alcóxidos (te-
traetóxidos de estaño, etc.). Otros compuestos útiles son
los estannatos. El compuesto particular elegido depende-
rá hasta cierto punto del disolvente elegido, bien agua
o un disolvente orgánico. El estaño puede encontrarse en
25 el estado de oxidación estannoso o estánnico.

Compuestos de renio adecuados para ser in-
cluidos en el portador comprenden, entre otros, ácido
perrénico y perrenatos de amonio en solución acuosa.

Es ventajoso acelerar el catalizador para
30 reacciones de hidroconversión de hidrocarburos agregando

18 NO



halógenos combinados (haluros), especialmente flúor o cloro. También puede usarse bromina. El catalizador acelerado con un halógeno habitualmente contiene de 0,1 a 10 por ciento en peso, y preferentemente de 0,1 a 3 por ciento -
5 en peso de contenido total de halógeno. Cuando el halógeno es cloro, es preferible un contenido de 0,5 a 2,0 por ciento en peso, y más conveniente aún un 0,8 a 1,6 por ciento en peso de contenido total de cloro. Las cantidades preferidas son particularmente deseables en el reformado. Los
10 halógenos pueden ser incorporados al catalizador en cualquier etapa conveniente de la fabricación del catalizador, por ejemplo, antes de o siguiendo a la incorporación del componente del grupo del platino y el componente de estaño. Habitualmente los halógenos pueden ser combinados con
-15 el catalizador poniendo en contacto compuestos apropiados como fluoruro de hidrógeno, fluoruro de amonio, cloruro de hidrógeno, y cloruro de amonio, bien en forma gaseosa o en forma hidrosoluble con el catalizador. Preferentemente el flúor o el cloro es incorporado al catalizador a
20 partir de una solución acuosa en que contenga el halógeno. A menudo el halógeno es incorporado al catalizador por impregnación con una solución de un compuesto halogenado de un metal del grupo del platino, o de estaño. Así, por ejemplo, la impregnación con ácido cloroplatínico da
25 como resultado normalmente la adición de cloro al catalizador. El halógeno puede ser incorporado durante el proceso de activación descrito previamente.

A continuación de la incorporación del portador poroso sólido con el componente del grupo del platino, el componente de estaño, el componente de renio
30

384096



- si hay renio presente -, y el halógeno, el producto resultante es habitualmente sometido a calentamiento, por ejemplo, a temperaturas no superiores a 260°C y preferentemente entre 93 y 204°C. Posteriormente la composición puede ser calcinada a elevada temperatura, por ejemplo, hasta 705°C, si se desea. En el caso de depósito sucesivo de los componentes metálicos en el portador poroso sólido, puede ser deseable secar y calcinar el catalizador después de introducir uno de los componentes metálicos y antes de introducir el otro.

A continuación de la calcinación, el catalizador que contiene un componente del grupo del platino, un componente de estaño y un componente de renio - si hay renio presente -, es calentado a una temperatura alta en una atmósfera que contenga hidrógeno, preferentemente hidrógeno seco para producir el catalizador en forma reducida. Es particularmente preferido que este tratamiento con hidrógeno sea llevado a cabo dentro de un margen de 316 a 705°C, y mejor aún entre 316 y 538°C. El calentamiento en presencia de hidrógeno se continúa de preferencia hasta que la presión parcial de hidrógeno sustancialmente se estabiliza. Esto tomará habitualmente 5 minutos o más. El tratamiento en presencia de hidrógeno debe ser llevado a cabo en un ambiente libre de hidrocarburos. Así, cualquier hidrocarburo presente en el catalizador debe ser eliminado antes del contacto con el hidrógeno. El ambiente debe estar asimismo sustancialmente libre de óxidos de carbono. Por "forma reducida" no se quiere implicar que el catalizador entero, ni siquiera todo el componente del grupo del platino y el componente de estaño y

SECRET



18

el componente de renio - si hay renio presente - estén
reducidos a un estado de valencia cero, aún cuando la gran
mayoría del componente del grupo del platino se supone
reducido a metal (valencia cero). La reducción de la com-
5 posición catalítica, como se describe arriba, para formar
una composición catalítica reducida, pone en relieve la
utilidad de la composición catalítica en - por ejemplo -
procesos de reformado.

La nueva composición catalítica del invento
10 presente encuentra utilidad en diversas reacciones de hi-
droconversión de hidrocarburos, incluyendo refinado hidro-
genante, hidrogenación, refinado, alcoholación, deshidro-
ciclización, isomerización y craqueo hidrogenante. La sus-
tancia catalizadora del invento presente es especialmente
- 15 ventajosa cuando se usa en refinado. La alimentación de
hidrocarburos empleada y las condiciones de reacción de-
penden del tipo particular de proceso de hidroconversión
de hidrocarburos utilizado, y son habitualmente bien co-
nocidos en la técnica del petróleo. Las condiciones de
20 temperatura, presión, caudal de hidrógeno, y velocidad
espacial horaria del líquido en la zona de reacción pue-
den ser correlacionadas y ajustadas dependiendo del mate-
rial de alimentación utilizada, del proceso particular
de hidroconversión de hidrocarburos, y de los productos
25 deseados. Por ejemplo, las operaciones de craqueo hidro-
genante son habitualmente llevadas a cabo a una tempera-
tura desde 232 a 482°C y a una presión entre 35 y 700
kg/cm² manométricos. Preferentemente se utilizan presio-
nes entre 84 y 112 kg/cm² manométricos. El caudal de hi-
30 drógeno en el reactor es mantenido entre 6,1 y 1220 l/m³

384096



en la nafta es convertido en sulfuro de hidrógeno que puede ser eliminado antes del reformado por procesos convencionales apropiados.

5 El material de alimentación debe preferentemente tener un contenido de humedad bajo, es decir, preferentemente menos de 50 ppm de agua (en peso) y más preferiblemente menos de 15 ppm de humedad. Ello limita la cantidad de humedad que entra en contacto con el catalizador, y por lo tanto sirve para mantener la actividad del
10 catalizador en alto rendimiento durante períodos de tiempo más largos.

Las condiciones de reformado dependerán en gran medida de la sustancia alimentadora utilizada, bien sea altamente aromática, parafínica o nafténica y del octanaje deseado para el producto. La temperatura en el proceso de reformado será habitualmente del orden de 316 a 593°C, y preferiblemente entre 371 y 566°C. La presión en la zona de la reacción de reformado puede ser atmosférica o superatmosférica. La presión se mantendrá generalmente
15 dentro de 1,75 a 70 kg/cm² manométricos y preferentemente entre 3,5 y 52,5 kg/cm² manométricos. La temperatura y presión pueden ser correlacionadas con la velocidad espacial horaria del líquido (VEHL) para favorecer cualquier reacción de reformado especialmente deseable como, por
20 ejemplo, deshidrociclización o isomerización. Generalmente, la velocidad espacial horaria del líquido será desde 0,1 a 10, y preferentemente desde 1 a 5.

El reformado de una nafta es logrado poniendo en contacto la nafta, en condiciones de reformado y en presencia de hidrógeno con el catalizador deseado. El re-
30



formado da como resultado generalmente la producción de hidrógeno. El hidrógeno producido durante el proceso de reformado es habitualmente recuperado desde los productos de reacción, y de preferencia por lo menos una parte de ese hidrógeno es hecho recircular a la zona de reacción. De preferencia el hidrógeno hecho recircular es desecado sustancialmente, por ejemplo al ser puesto en contacto con un material adsorbente como un tamiz molecular, antes de ser hecho recircular en la zona de reacción. De este modo, una cantidad extra de hidrógeno no es necesario que sea añadida al proceso de reformado, aún cuando en algunas ocasiones es preferido introducir hidrógeno en exceso en algunas etapas de la operación, por ejemplo, durante la etapa inicial. El hidrógeno, bien hecho recircular o preparado previamente, puede ser agregado al material de alimentación antes de establecer contacto con el catalizador, o puede ser puesta en contacto simultáneamente con la introducción de alimentación en la zona de reacción. Generalmente, durante la etapa inicial del proceso, el hidrógeno es hecho recircular sobre el catalizador antes de poner la alimentación en contacto con el catalizador. El hidrógeno es introducido preferentemente dentro de la zona de reacción de reformado a una velocidad de desde alrededor de 0,5 a 20 moles de hidrógeno por mol de alimentación. El hidrógeno puede estar en mezcla con hidrocarburos gaseosos ligeros.

Aún cuando, como se ha indicado anteriormente, no es estrictamente necesario, puede ser deseable en algunos casos presulfurar el catalizador antes de usarlo en reacciones de hidroconversión catalítica - por ejemplo,



reformado -, especialmente si el catalizador contiene un
 componente de renio. La presulfuración puede hacerse in
 situ o ex situ, haciendo pasar un gas que contiene azufre,
 por ejemplo H₂S, e hidrógeno a través del lecho de catali-
 zador. Una temperatura desde -4 a 593°C o más puede ser
 5 utilizada para la presulfuración. Otros tratamientos de
 presulfuración son conocidos en la técnica anterior. Pue-
 de ser deseable también, al iniciar el proceso de refor-
 mado, utilizar una pequeña cantidad de azufre, por ejem-
 plo, H₂S ó dimetildisulfuro. El compuesto de azufre es
 10 agregado a la zona de reformado en presencia del hidróge-
 no en circulación. El azufre puede ser introducido en la
 zona de reacción de cualquier manera conveniente, y en
 cualquier lugar conveniente. Puede estar contenido en la
 alimentación de hidrocarburo líquido, en el gas rico en
 15 hidrógeno, en la corriente de gas recirculante o en cual-
 quier combinación.

Después de un período de operación en que
 el catalizador llega a ser desactivado por la presencia
 de depósitos carbónicos, el catalizador puede ser regene-
 20 rado, por ejemplo, haciendo pasar un gas que contenga oxí-
 geno que no tenga más de aproximadamente 2 por ciento de
 oxígeno, poniéndolo en contacto con el catalizador a una
 elevada temperatura a fin de quemar los depósitos carbono
 25 sos del catalizador. El método de regeneración del cata-
 lizador dependerá de si la operación se realiza en lecho
 fijo movable, o en lecho fluidizado.

Puede ser deseable activar el catalizador
 después que ha sido regenerado haciéndolo reaccionar con
 un gas activante que incluye oxígeno. La técnica activan-
 30



te es la descrita más arriba para aumentar la actividad de un catalizador recién preparado. Habitualmente, es preferido incluir un componente halogenante con el gas activante cuando se está activando un catalizador desactivado y regenerado. La razón de esto es que el catalizador desactivado y regenerado puede haber perdido algo de su contenido de halógenos durante su uso en un proceso de hidroconversión de hidrocarburos. El catalizador debe ser analizado encuanto a su contenido de haluro para decidir si un componente halogenante debe o no ser incluido con el gas activante.

Después de la regeneración, o de la regeneración y activación si el catalizador es activado, el catalizador es preferentemente calentado a elevada temperatura en una atmósfera que contenga hidrógeno para reducirlo. Preferentemente, el calentamiento se realiza en presencia de un gas sustancialmente libre de hidrocarburos, gas que contiene hidrógeno que está de preferencia sustancialmente seco a una temperatura desde 316°C a 705°C, y más preferentemente aún de 316°C a 533°C. El gas sustancialmente libre de hidrocarburos que contiene hidrógeno está preferiblemente también libre de óxidos de carbono y agua.

El proceso del invento presente puede ser más fácilmente comprensible por referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1.

Un catalizador que incluye platino, estaño y cloro en asociación con alúmina fué preparado de la siguiente manera: Tetracloruro estánnico (anhidro) en una cantidad de 0,5 ml fué diluído a 65 mls por adición de



5 etanol absoluto. La solución de tetracloruro estánico-eta-
 nol fué luego puesta en contacto con 125 gramos de un ca-
 talizador que puede adquirirse comercialmente formado por
 0,3 por ciento en peso de platino y 0,6 por ciento del pe-
 10 so de cloro-alúmina. La composición impregnada fué luego
 dejada durante dos horas en un recipiente cerrado a tem-
 peratura ambiente. Posteriormente la composición fué se-
 cada en un horno al vacío durante aproximadamente 16 horas
 a aproximadamente 121°C. El catalizador fué entonces cal-
 cinado en aire corriente por unas 2 horas a 482°C, y lue-
 go reducido en una atmósfera de hidrógeno por 1 hora a
 482°C. El catalizador resultante contenía aproximadamente
 0,5 por ciento en peso de estaño y alrededor de 1,0 por
 ciento en peso de cloro.

15 El catalizador fué ensayado para el reforma-
 do de una alimentación de nafta que tenía un margen de
 ebullición de 66 a 220°C incluyendo 23,4 por ciento en vo-
 lumen de aromáticos, 36,5 por ciento en volumen de parafi-
 nas, y 40,1 por ciento en volumen de naftanos. La alimen-
 20 tación estaba esencialmente libre de azufre. Las condicio-
 nes de reformado incluían una presión a 8,75 kg/cm² mano-
 métricos, una velocidad espacial horaria del líquido de
 3 y una proporción molar hidrógeno-hidrocarburo de 3; fué
 utilizado hidrógeno usado una vez anteriormente. La tem-
 25 peratura fué ajustada para amntener la conversión a un
 producto de octano neto de 99 F-1.

30 Para propósitos de comparación, el cataliza-
 dor de 0,3 por ciento en peso de platino-0,6 por ciento en
 peso de cloro-alúmina fué también ensayado para reformado
 en las mismas condiciones de reacción y con la misma ali-

78



mentación que se describen más arriba para el catalizador de platino-estaño.

Los procesos de reformado fueron llevados a cabo bajo condiciones para simular una prueba de vida acelerada para el catalizador. Estas condiciones no fueron necesariamente mantenidas a niveles usados en el proceso comercial de reformado pero en general, fueron mucho más severos para probar en relativamente pocas horas cuán bien funcionaría el catalizador. El aumento de temperatura necesario para mantener la conversión en un producto de octano neto de 99 F-1 fué medido para cada catalizador para dar una indicación de la actividad y estabilidad térmica de cada catalizador. Los resultados se muestran en el gráfico de la FIGURA 1. El cambio en rendimiento del producto gasolina C₅+ en el período de tiempo del ensayo fué medido para cada catalizador para dar una indicación de la estabilidad producida por cada catalizador. El rendimiento de productos gasolina C₅+ con un octanaje neto de 99 F-1 se muestra en la FIGURA 2.

La respuesta del catalizador que contiene platino a la prueba de vida simulada fué muy pobre comparado con la eficacia del catalizador de platino-estaño. Como puede verse en la FIGURA 1, fué necesario aumentar la temperatura muy rápidamente para el proceso en que se utilizó el catalizador de platino sin estaño a fin de mantener un octanaje neto de 99 F-1. Aún más, el rendimiento del producto líquido C₅+ con el octanaje deseable declinó significativamente para el proceso en que se utilizó el catalizador de platino sin estaño, como se muestra en la FIGURA 2. Por otra parte, el catalizador que contiene pla



5 tino y estaño rindió notablemente bién durante el test de
reformado. En la FIGURA 1 se puede ver que la temperatura
de reformado requerida para mantener un producto de octano
neto de 99 F-1 aumentó más lentamente si se compara con el
aumento de temperatura durante el reformado con el catali-
zador de platino sin estaño. Al mismo tiempo, de la FIGURA
2 se puede deducir que el catalizador que incluía platino
y estaño demostró una notable estabilidad durante el pro-
ceso de reformado. De este modo el producto C_5+ que mantu-
10 vo muy alto durante la prueba de reformado si se compara
con el rendimiento de C_5+ durante el reformado con el ca-
talizador de platino sin estaño. Como otra ventaja del ca-
talizador de platino-estaño se puede hacer notar que la
temperatura inicial para la fase de partida, para el pro-
15 ceso que utilizó el catalizador de platino-estaño, fué
significativamente más baja que la del proceso que utilizó
el catalizador de platino sin estaño. También, la produc-
ción de hidrocarburos de bajo peso molecular fué bajo aún
cuando el catalizador de platino y estaño no estaba sulfu-
20 rado.

Ejemplo 2.

25 Un catalizador (catalizador A) que compren-
de 0,3 por ciento en peso de platino, 0,6 por ciento en
peso de estaño, y alrededor de 0,9 por ciento en peso de
cloro soportados en un portador de alúmina fué utilizado
en el reformado de una nafta, hidrorrefinada y sometida a
craqueo catalítico, bajo condiciones aceleradas. El cata-
lizador fué reducido antes de ser usado. El proceso se
30 llevó a cabo en condiciones de reformado que incluían una



presión promedio del reactor de 8,75 kg/cm² manométricos una proporción molar hidrógeno-hidrocarburo de 3,0 y una velocidad espacial horaria del líquido de 3. La temperatura del catalizador fué ajustada a través de todo el ensayo paramantener la producción del producto de octano neto de 100 F-1. El ensayo se hizo utilizando hidrógeno utilizado una vez antes. La nafta hidrorrefinada y sometida a craqueo catalítico tuvo un punto inicial de ebullición de 66°C, un punto final de ebullición de 220°C, y un punto de ebullición de 50% a los 153°C. El número de investigación del octano de la alimentación, sin aditivos antide-tonantes (F-1 neto) fué 64,6. La nafta contenía menos de 0,1 ppm de nitrógeno y menos de 0,1 ppm de azufre. La alimentación fué especialmente seleccionada por su efecto severamente desactivante sobre catalizadores de reformado. Utilizando esta alimentación y las condiciones de reacción presentadas arriba, las pruebas de catalizadores de reformado pueden ser aceleradas, es decir, llevadas a cabo en una fracción del tiempo necesario con una alimentación menos severamente desactivante y en condiciones menos severas.

Los resultados de reformar la nafta bajo las condiciones aceleradas especificadas, utilizando Catalizador A, son expuestos en las FIGURAS 3 y 4. El gráfico en la FIGURA 3 muestra la temperatura promedio del catalizador en grados Celsius como función de la duración del ensayo. El grafico de la FIGURA 4 muestra el descenso del rendimiento de C₅+ como una función de la duración del ensayo.

Un catalizador (Catalizador B) que incluye



0,3 por ciento en peso de platino, 0,6 por ciento en peso de estaño, y alrededor de 1,35 por ciento en peso de cloro soportados en un portador de alúmina fué usado para reformar la misma nafta hidrorrefinada y sometida a craqueo catalítico bajo las mismas condiciones aceleradas que el Catalizador A. El Catalizador B era un catalizador regenerado y activado que había llegado a ser desactivado previamente por el uso en un ensayo en la planta piloto.

La regeneración del Catalizador B fué lograda haciendo pasar un gas que incluía nitrógeno-oxígeno, estando el oxígeno presente en alrededor del 0,5 por ciento en volumen, a través de un lecho de catalizador a la temperatura de 399°C. La temperatura en el lecho subió a alrededor de 427°C a medida que la llama de combustión se movía a través del lecho. La temperatura del lecho fué elevada alrededor de 454°C y tuvo lugar una pequeña cantidad de combustión adicional de coque.

El catalizador fué puesto en contacto con una mezcla de aire-nitrógeno-tetracloruro de carbono que tenía aproximadamente un 5 por ciento de oxígeno a una temperatura de 510°C para activarlo. La mezcla aire-nitrógeno-tetracloruro de carbono contenía alrededor de un 0,3 por ciento de humedad. El catalizador fué entonces lavado con aire, humedad, nitrógeno y tetracloruro de carbono, calentando en hidrógeno puro seco a 482°C para reducirlo, y luego puesto en contacto con la sustancia alimentadora en condiciones de reformado.

Los resultados del reformado de la nafta bajo las condiciones especificadas con el Catalizador B se muestran en las FIGURAS 5 y 6. El gráfico de la FIGURA

118



5 muestra la temperatura promedio del catalizador en grados Celsius como una función de la duración del ensayo. El gráfico de la FIGURA 6 muestra el descenso del rendimiento de C_5^+ como función de la duración del ensayo.

5 Como puede verse en las FIGURAS 3 a 6, la regeneración y activación de un catalizador de platino-estaño-cloro da como resultado la restauración de, sustancialmente, la actividad inicial del catalizador, es decir, la temperatura inicial del catalizador del Catalizador B estuvo dentro de unos pocos grados Celsius de la temperatura inicial de catalizador del Catalizador A. Se hace notar que una duración del ensayo de un tiempo aproximadamente igual puede ser obtenida después de la regeneración y activación.

15 Los gráficos de las FIGURAS 4 y 6 muestran el rendimiento de líquido C_5^+ producido durante el proceso de reformado como una función de la duración del ensayo. Puede observarse que el rendimiento se mantuvo por lo menos alrededor de 85 por ciento en volumen a través de todos los ensayos tanto con el Catalizador A (recién preparado) como con el Catalizador B (regenerado y activado).

Ejemplo 3.

25 Los Catalizadores 2A, 2B y 2C fueron usados individualmente para reformar una nafta hidrorrefinada y sometida a craqueo catalítico bajo condiciones aceleradas. El Catalizador 2A incluía 0,3 por ciento en peso de platino, 0,1 por ciento en peso de renio, y 0,6 por ciento en peso de cloro. El Catalizador 2B incluía 0,3 por ciento en peso de platino, 0,2 por ciento en peso de estaño, y



10 M

0,7 por ciento en peso de cloro. El Catalizador 2C incluía
 0,3 por ciento en peso de platino, 0,1 por ciento en peso
 de renio, 0,2 por ciento en peso de estaño y 0,7 por cien-
 to en peso de cloro. Los procesos fueron conducidos bajo
 5 las condiciones de reformado y con la sustancia alimenta-
 dora descrita en el Ejemplo 2.

Los resultados de reformar la nafta bajo
 las condiciones aceleradas especificadas, utilizando Ca-
 talizadores 2A, 2B y 2C se muestran en las TABLAS I y II.
 10 Los datos de la tabla I muestran la temperatura inicial
 en grados Celsius y la velocidad de envenenamiento en gra-
 dos Celsius por hora. Los datos de la TABLA II muestran
 el rendimiento de C₅+ al principio del ensayo y después
 de 20 horas de funcionamiento.

15

TABLA I

	Composición del Catalizador				Iniciación	Velocidad de	
	Pt	Re	Sn	Cl	Temperatura	envenenamiento	
20	2A	0,3	0,1	-	0,6	492	1,40
	2B	0,3	-	0,2	0,7	482	1,05
	2C	0,3	0,1	0,2	0,7	485	1,05

TABLA II

	Composición del catalizador				Rendimiento líquido C ₅ +, por		
	Pt	Re	Sn	Cl	Inicial	A las 20 horas	
25	2A	0,3	0,1	-	0,6	85,4	82,8
	2B	0,3	-	0,2	0,7	85,7	85,0
30	2C	0,3	0,1	0,2	0,7	85,8	85,3

384096



El rendimiento de producto C_5+ obtenido al usar Catalizador 2C se mantuvo alto durante toda la duración del ensayo. Los períodos de reformado fueron de sustancial duración si se considera la baja presión y la naturaleza acelerada de la prueba.

Ejemplo 4.

Los procesos de reformado usando (1) Catalizador 2C, y (2) un catalizador que incluya 0,3 por ciento en peso de platino en un soporte de alúmina sin estaño (Catalizador 2D) fueron sometidos a comparación. Ambos catalizadores fueron usados en el reformado de una alimentación de nafta. La nafta fué hidrorrefinada y sometida a craqueo catalítico y tenía un punto de ebullición inicial de $92^{\circ}C$, un punto de ebullición final de $192^{\circ}C$ y un punto de ebullición del 50% de $131^{\circ}C$. Contenía 39,8 por ciento en volumen de parafinas, 48,3 por ciento en volumen de naftas, y 11,9 por ciento en volumen de aromáticos. Contenía menos de 0,1 ppm de nitrógeno y menos de 0,1 ppm de azufre.

El reformado se llevó a cabo a una presión de 14 kg/cm^2 manométricos con una velocidad espacial horaria del líquido de 2, y con una proporción molar hidrógeno a hidrocarburo de 6. La temperatura fué ajustada de modo que se mantenga un producto de octano neto de 102 F-1 a través de los ensayos. Los resultados del reformado con los dos catalizadores pueden observarse en las FIGURAS 7 y 8. El gráfico de la FIGURA 7 muestra que el catalizador 2C actúa a mucho menor velocidad que el Catalizador 2D. El gráfico en la FIGURA 8 muestra que cantidades sig-



nificativamente mayores de producto de octano neto de 102 F-1 se obtienen usando el Catalizador 2C que los obtenidos usando el Catalizador 2D. En comparación con el catalizador 2D, el Catalizador 2C muestra una estabilidad significativamente mayor, es decir, no fué necesario elevar la temperatura del Catalizador 2C tan rápido como la temperatura del Catalizador 2D para mantener la conversión deseada.

5

Ejemplo 5.

10

Se llevó a cabo un proceso de reformado con un catalizador (Catalizador 2E) que incluía 0,3 por ciento en peso de platino, 0,1 por ciento en peso de renio, 0,4 por ciento en peso de estaño, y 1,4 por ciento en peso de halógeno, bajo las mismas condiciones y utilizando la misma alimentación que en el Ejemplo 4. El catalizador, antes de ser usado en el proceso, fué activado por calcinación en una mezcla de aire-nitrógeno, que contenía oxígeno en un 5 por ciento en peso a una temperatura de 510°C. El contenido de halógeno del catalizador fué elevado desde un valor de preactivación de 1,2 por ciento en peso, hasta un valor de post-activación de 1,4 por ciento en peso, por inclusión de tetracloruro de carbono con la mezcla de aire-nitrógeno durante la activación. Los gráficos de las FIGURAS 9 y 10 indican que el Catalizador 2E activado, con un contenido de halógeno de 1,4 por ciento en peso, tuvo una velocidad de impurificación muy baja y exhibió una muy buena estabilidad cuando se utilizó en un proceso de reformado.

15

20

25

30

78 N



Ejemplo 6.

Los Catalizadores 3A, 3B y 3C fueron individualmente utilizados en procesos de reformado de una nafta hidrorrefinada y sometida a craqueo catalítico, bajo condiciones de reformado aceleradas. El Catalizador 3A comprende 0,3 por ciento en peso de platino y 0,9 por ciento en peso de cloro. Ha sido calcinado a 371°C. El Catalizador 3B incluye 0,3 por ciento en peso de platino, 0,4 por ciento en peso de estaño, 0,05 por ciento en peso de iridio, y 1,0 por ciento en peso de cloro. Ha sido calcinado a 482°C. El cloro ha sido agregado por impregnación anterior a la calcinación. El Catalizador 3C incluye 0,3 por ciento en peso de platino, 0,3 por ciento en peso de estaño, 0,05 por ciento en peso de iridio, y 1,6 por ciento en peso de cloro. Ha sido calcinado y activado en presencia de un componente halogenante a 510°C. El gas activante presenta alrededor de un 0,3 por ciento de humedad. Una porción del 1,6 por ciento de cloro es introducida de esta manera. La calcinación ha sido llevada a cabo en cada caso en presencia de alrededor de un 5% de oxígeno. Los procesos fueron llevados a cabo en condiciones de reformado que incluían una presión promedio del reactor de 11,2 kg/cm² manométricos, una proporción molar hidrógeno-hidrocarburo de 4, y una velocidad espacial horaria del líquido de 4. La temperatura del catalizador, en el proceso que utiliza cada catalizador, fué ajustada a lo largo de cada ensayo para mantener una producción de producto de octano neto de 99 F-1. Los ensayos fueron hechos utilizando hidrógeno utilizado una vez antes. La nafta hidrorrefinada y sometida a craqueo catalítico tuvo



un punto de ebullición inicial de 66°C, un punto de ebullición final de 220°C, y un punto de ebullición para el 50% de 153°C. El número de Investigación del octano neto en la sustancia de alimentación fué 64,6 F-1. La nafta
5 contenía menos de 0,1 ppm de nitrógeno y menos de 0,1 ppm de azufre. La alimentación fué elegida específicamente por su acción desactivadora en catalizadores de reformado. Usando esta alimentación y las condiciones de reacción descritas arriba, las pruebas de catalizadores de reformado son aceleradas, es decir, llevadas a cabo en una
10 fracción del tiempo necesario para una alimentación menos severamente desactivante y bajo condiciones menos severas.

Los resultados del reformado de la nafta en las condiciones aceleradas especificadas arriba, utilizando los Catalizadores 3A, 3B y 3C, se indican en las FIGURAS 11 y 12. Los gráficos de la FIGURA 11 muestran la temperatura promedio del catalizador como función en tiempo de circulación. Los gráficos de la FIGURA 12 muestran el rendimiento de líquido C₅⁺ en tanto por ciento del volumen como una función del tiempo de circulación. El Catalizador 3B se presenta también significativamente mejor que el Catalizador 3A por cuando presenta una velocidad de impurificación menor y una estabilidad buena durante
20 un período de tiempo más prolongado. El Catalizador 3C es todavía mejor en cuanto al rendimiento del producto C₅⁺, que se mantuvo alto durante todo el tiempo del ensayo de más de 80 horas, y también presentó una velocidad de impurificación relativamente baja.

30

12-11-70

384096



Ejemplo 7.

Fueron comparados procesos de reformado que utilizan: (1) Catalizador 3C, (2) Catalizador 3D: un catalizador que comprende 0,22 por ciento en peso de platino, 0,05 por ciento en peso de iridio, y 0,6 por ciento en peso de cloro, en un soporte de alúmina, y 3) Catalizador 3E: un catalizador que incluye 0,3 por ciento en peso de platino, 0,5 por ciento en peso de estaño, y 1,1 por ciento en peso de cloro, en un soporte de alúmina. Los Catalizadores 3D y 3E fueron utilizados en procesos de reformado que incluían la misma nafta de alimentación y bajo las mismas condiciones de reformado que el Ejemplo 6.

Los resultados de reformar con Catalizadores 3D y 3E, así como con Catalizador 3C, se muestran en las FIGURAS 13 y 14. El gráfico de la FIGURA 13 muestra que el Catalizador 3C se impurifica a una velocidad menor que el Catalizador 3E, y durante el mismo período de tiempo, o-45 horas, a sustancialmente la misma velocidad que el Catalizador 3D. El gráfico en la FIGURA 14 muestra que el Catalizador 3C presenta una buena estabilidad durante un período de tiempo más prolongado que el Catalizador 3D o que el Catalizador 3E.

La descripción anterior de este invento no debe ser considerada limitadora, por cuanto muchas variedades pueden ser llevadas a cabo por expertos en la técnica sin salir del alcance y del espíritu de las reivindicaciones que se adjuntan. De este modo, el catalizador del invento presente puede ser utilizado para la isomerización de aromáticos alcohólicos, por ejemplo, la isomerización de xilenos para convertirlos en otros isómeros del xileno.

15



La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 9 de Octubre de 1.969, bajo el Nº 865.010, el 30 de Enero de 1.970, bajo el Nº 7.061, el 4 de Febrero de 1.970, bajo el Nº 8.663, y el 20 de Febrero de 1.970, bajo el Nº 13.044, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

20

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:

25

30

1.- Un procedimiento para el reformado de hidrocarburos o cargas de alimentación del mismo, especialmente para el reformado de una alimentación de nafta, que comprende poner en contacto las cargas de alimentación, bajo condiciones de reformado y en presencia de hidrógeno con un catalizador que incluye un componente del grupo del platino en una cantidad desde 0,01 a 5 por ciento en peso, un componente de estaño en una cantidad desde 0,01 a 5 por ciento en peso y un halógeno en una cantidad desde 0,01 a 3 por ciento en peso en asociación con un portador

13-4-71

- 37 -

384096



poroso sólido.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el catalizador incluye 0,01 a 5 por ciento en peso de un componente del grupo del platino, 0,01 a 5 por ciento en peso de un componente de estaño, y 0,1 a 3 por ciento en peso de un halógeno en asociación con un portador poroso sólido.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el portador es un óxido poroso inorgánico.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el óxido poroso inorgánico incluye alúmina.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el material de alimentación contiene menos de alrededor de 10 ppm en peso de azufre.

15 6.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el material de alimentación contiene menos de alrededor de 50 ppm en peso de agua.

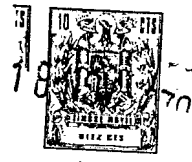
20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el catalizador ha sido reducido en presencia de hidrógeno antes de ser utilizado en el proceso de reformado.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el halógeno es seleccionado del grupo formado por cloro y flúor.

25 9.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente del grupo del platino incluye platino en una cantidad entre 0,01 y 3 por ciento en peso.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, donde el platino se encuentre presente en una can-

24-71
30



5 tidad de 0,1 a 0,9 por ciento en peso.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente del grupo del platino incluye platino en una cantidad de 0,01 a 3 por ciento en peso
5 más iridio en una cantidad de 0,001 a 1 por ciento en peso.
so.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, donde el platino se encuentre presente en una cantidad de 0,1 a 0,9 por ciento en peso, y el iridio se
10 encuentra presente en una cantidad entre 0,01 y 0,3 por ciento en peso.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde las condiciones de reformado incluyen una temperatura de 316 a 593°C y una presión de 1,75 a 70
15 kg/cm² manométricos.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente de estaño se encuentra presente en una cantidad de 0,01 a 3 por ciento en peso.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente del grupo del platino incluye platino en una cantidad de 0,01 a 3 por ciento en peso,
20 y donde el catalizador incluya 0,01 a 3 por ciento en peso de renio.

16.- Un procedimiento según la reivindicación 15, donde el platino se encuentre en un 0,1 a 0,9
25 por ciento en peso, el renio en un 0,01 a 1,0 por ciento en peso, y el estaño en un 0,1 a 1,0 por ciento en peso.

17.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente del grupo del platino incluya
30 0,01 a 3 por ciento en peso de platino, más 0,001 a 1 por

Handwritten scribbles and a date stamp: 12-11-70

38 4006

14 ABR 1971



ciento en peso de iridio, y que el catalizador incluye además 0,01 a 3 por ciento en peso de un componente de renio.

5 18.- Un procedimiento según la reivindicación 17, donde el platino está en un 0,1 a 0,9 por ciento en peso, el estaño en un 0,1 a 1,0 por ciento en peso, el iridio en un 0,01 a 0,3 por ciento en peso, y el renio en un 0,01 a 1,0 por ciento en peso.

10 19.- Un procedimiento para el reformado de hidrocarburos.

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

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

14 ABR 1971

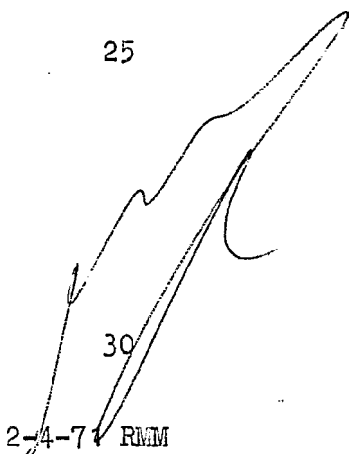
Madrid,

P.A.

20

Alberto de ~~Manzanares~~
Por ~~firmar~~

25



384000

384006

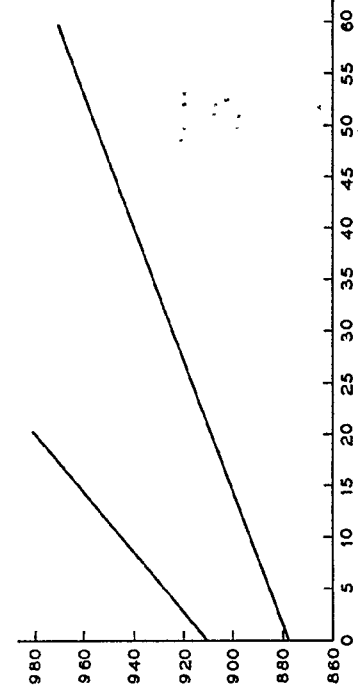


FIG. 1

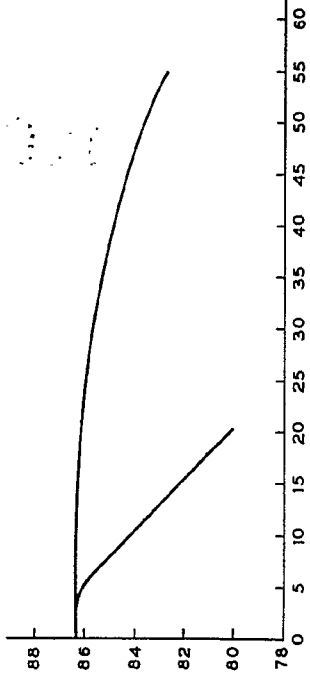


FIG. 2

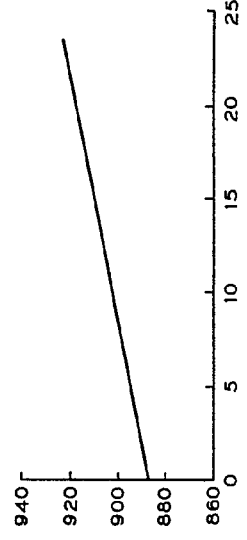


FIG. 3

384006

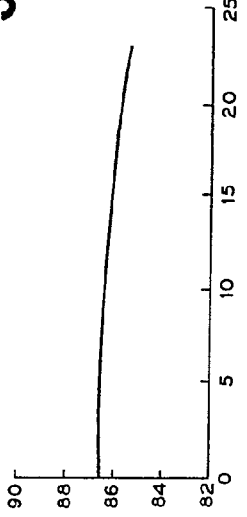


FIG. 4

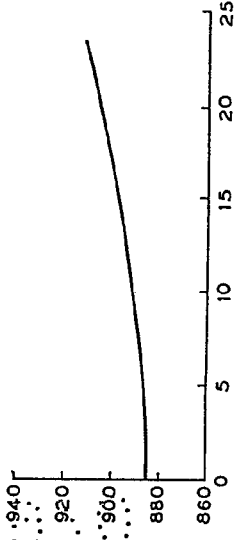


FIG. 5

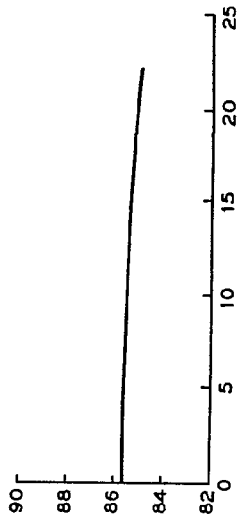


FIG. 6

Authentic For Feeder *Ortle*

384006

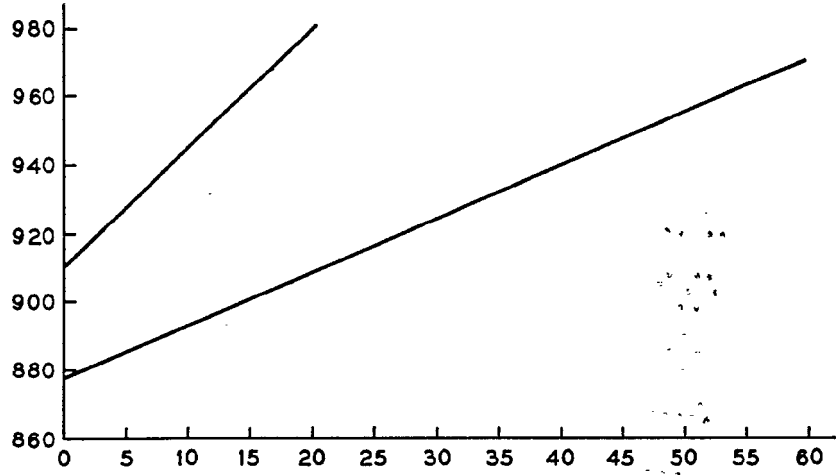


FIG. 1

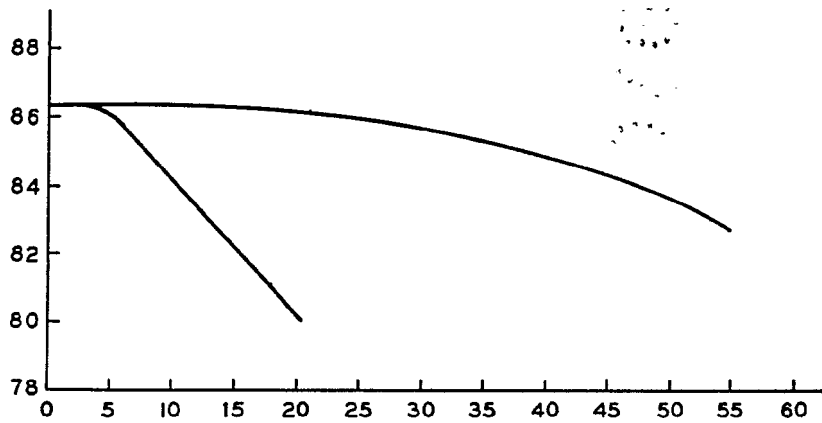


FIG. 2

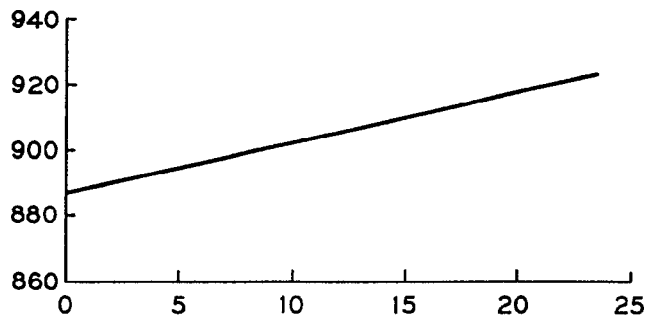


FIG. 3

P45P52

384006

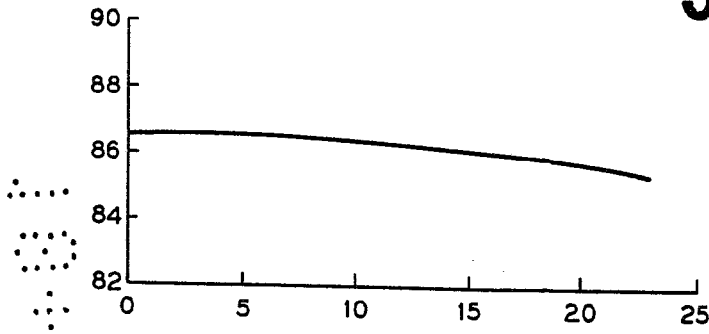
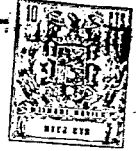


FIG. 4

80

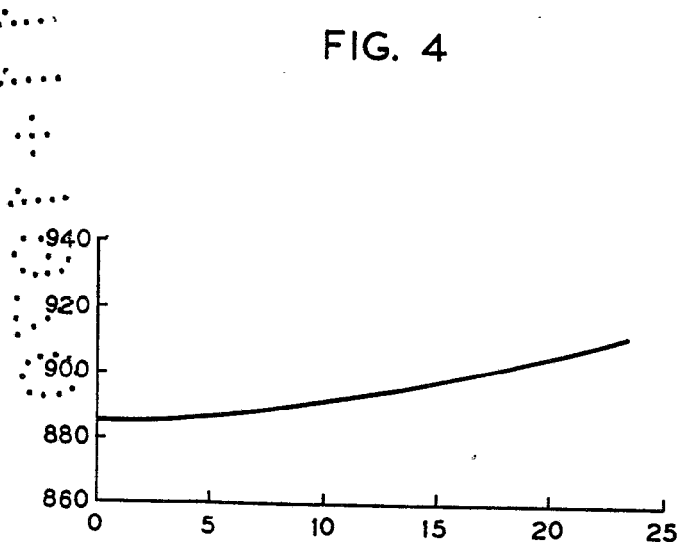


FIG. 5

60

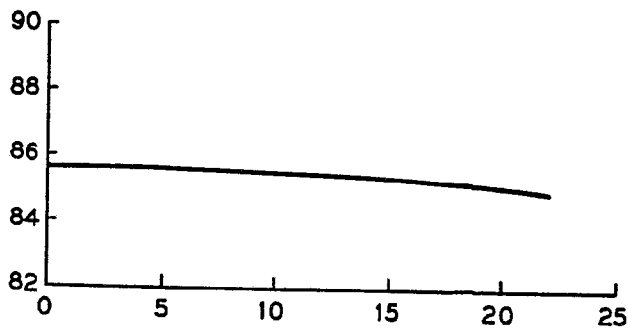
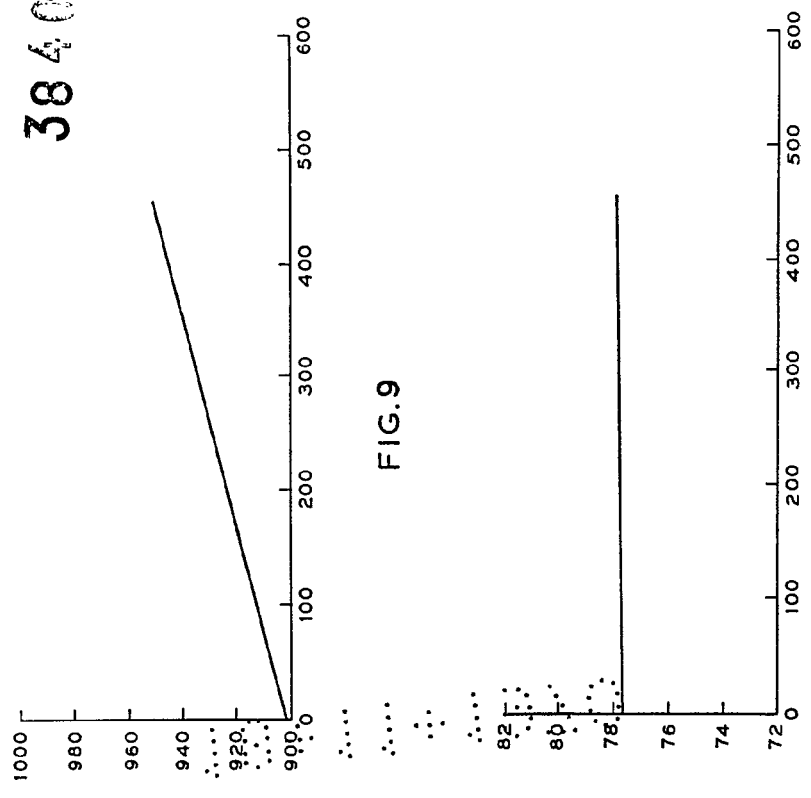
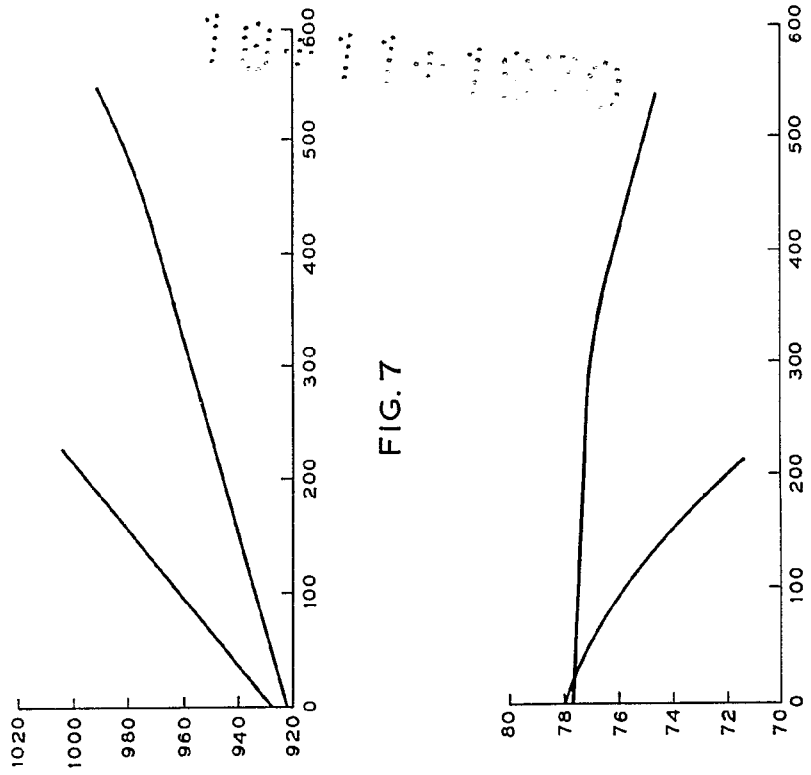


FIG. 6

Alberro
Por Poder.

P45852

587

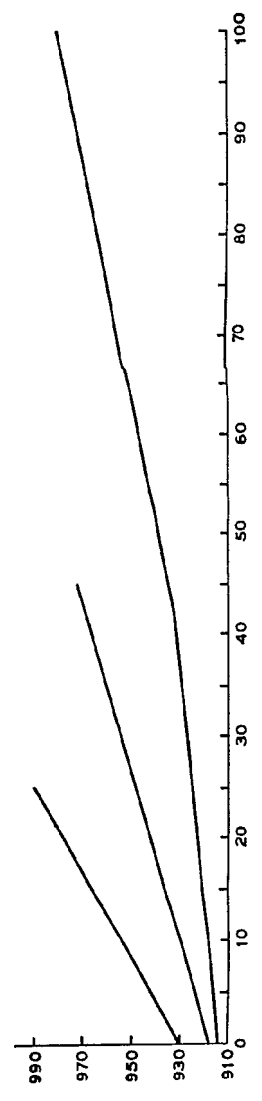


384096

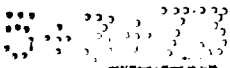


FIG. 8

FIG. 10



O. W. ...



38445

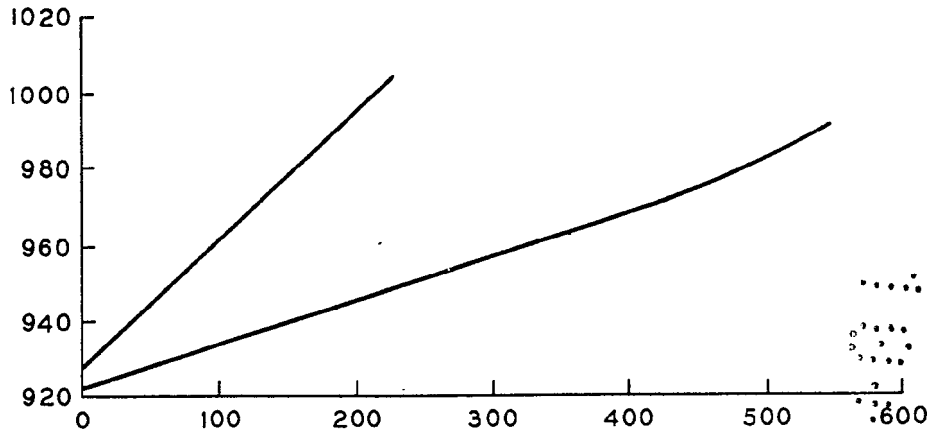


FIG. 7

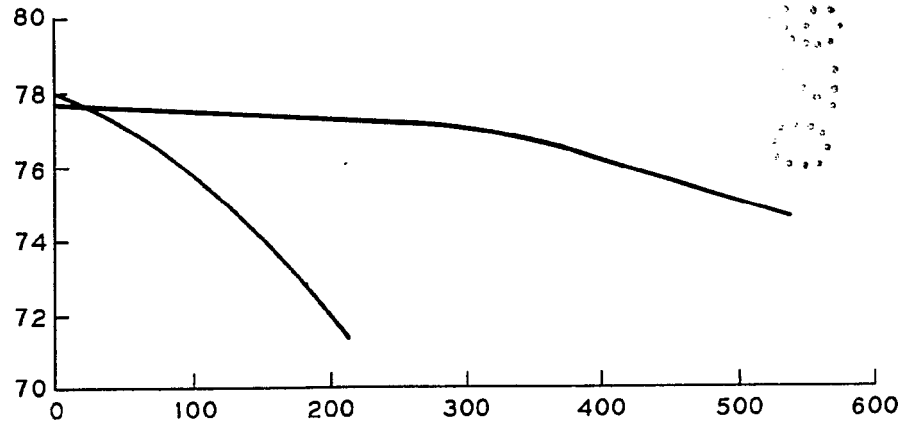
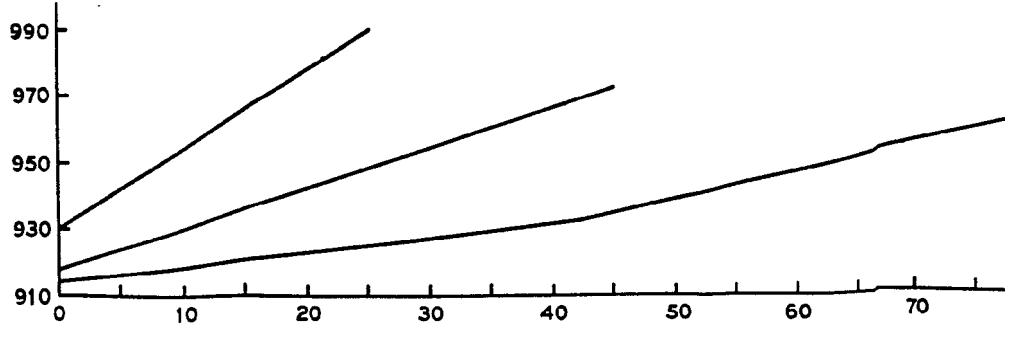


FIG. 8





384096

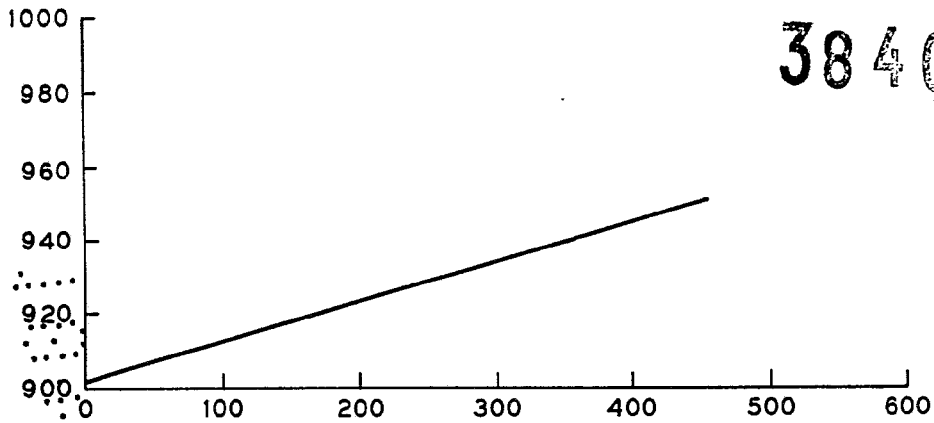


FIG.9

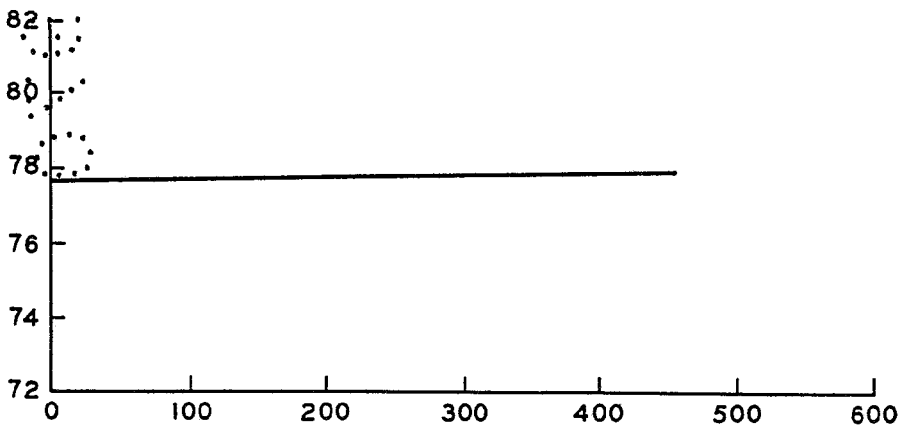


FIG.10

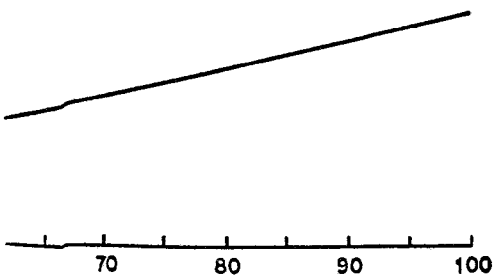


FIG.11

Approved for Release
For Export

1952



384096

4096

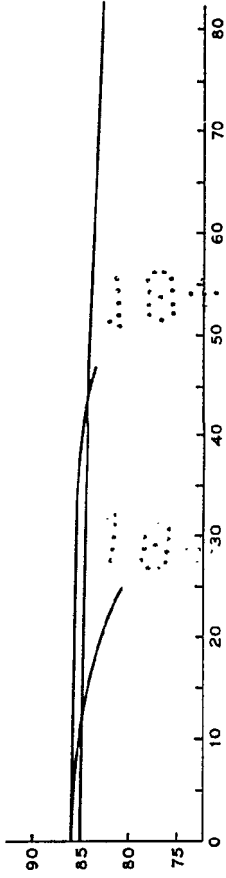


FIG. 12

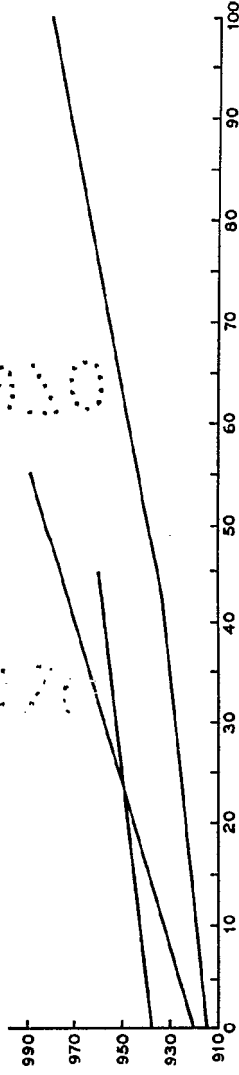


FIG. 13

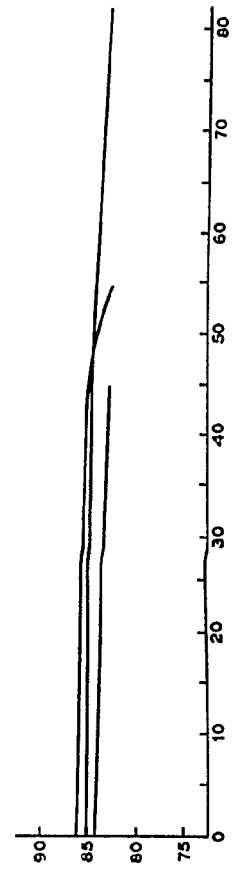


FIG. 14

W. L. ...

384096

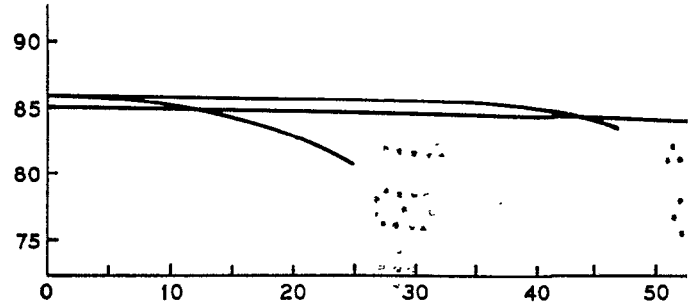


FIG.12

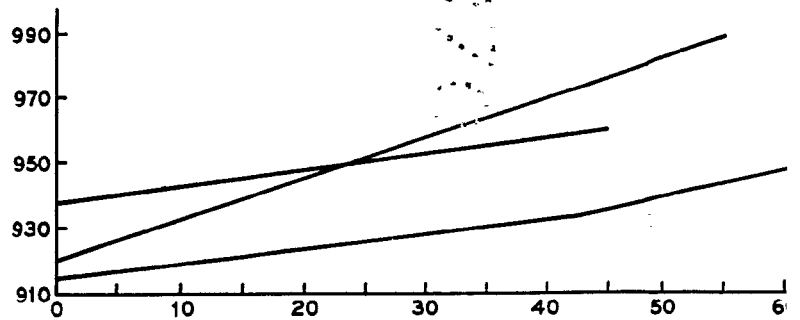
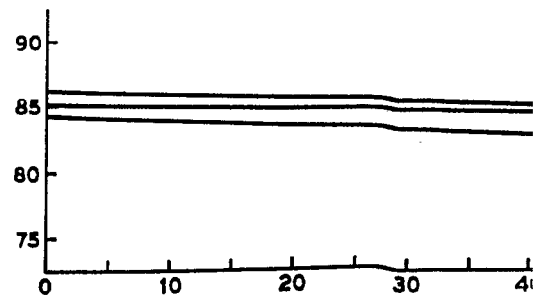


FIG.13



FIG



4096

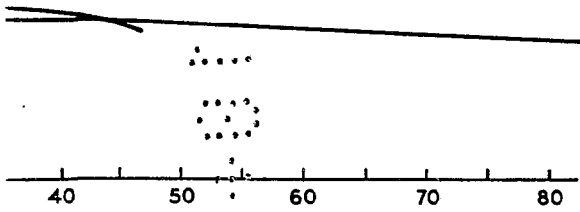


FIG. 12

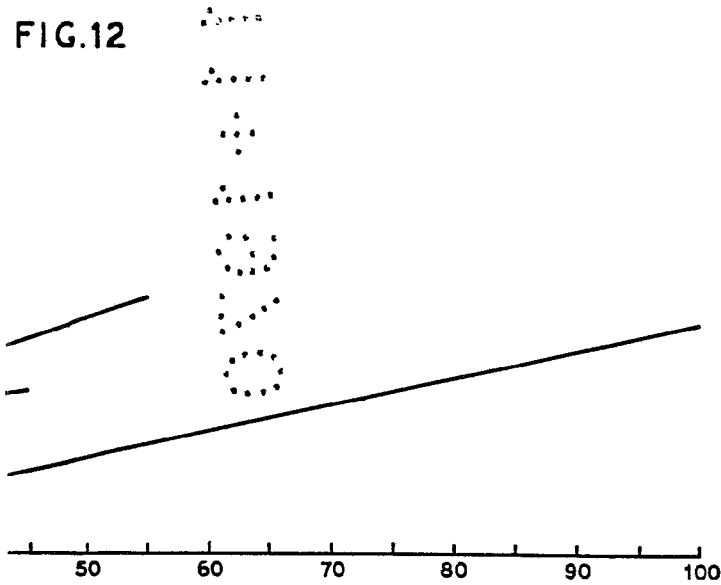


FIG. 13

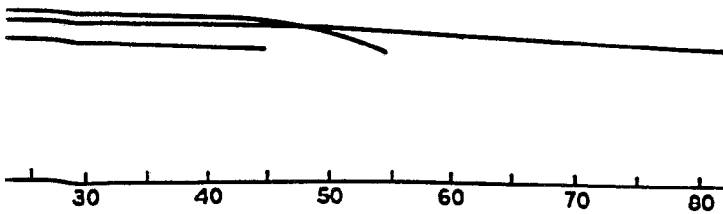


FIG. 14

Per Roda