

387759

P.- 46.895

U.S. Serial Núms.
7061, 8.663, 13.044
and 28.807.



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>B01</u>	<u>C10</u>
SUBCLASE <u>J</u>	<u>G</u>

Memoria descriptiva

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, con Oficina en -
200 Bush Street, San Francisco, California-
Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ACTIVAR UNA COMPOSICION CATALI-
TICA QUE INCLUYE UN VEHICULO POROSO DE OXIDO INORGA -
NICO". (Clase Internacional B01j).

34473

387759



5 La presente invención se refiere a una composición catalítica activada, y a un procedimiento para activar la composición catalítica. El procedimiento expuesto se emplea ventajosamente con una composición catalítica nueva, una composición catalítica regenerada, o una mezcla de ambas.

10 En las solicitudes de patente afines 865.010 (presentada el 9 de octubre de 1.969) y 8.663 (presentada el 4 de febrero de 1.970) se ha descrito y reivindicado una composición catalítica singular y útil que incluye un componente del grupo del platino, un componente de estaño y un vehículo sólido poroso. En otra solicitud de patente afín núm. 13.044 (presentada el 20 de febrero de 1.970) se ha descrito y reivindicado una composición catalítica singular y útil, que incluye un componente de platino, un componente de iridio, un componente de estaño y un vehículo sólido poroso. En otra solicitud de patente afín, núm. 7.061 (presentada el 30 de enero de 1.970), se ha descrito y reivindicado una composición catalítica singular y útil que incluye un componente del grupo del platino, un componente de estaño, un componente de renio y un vehículo sólido poroso. Lo expuesto en dichas solicitudes de patente se incorpora a la presente como referencia. Las composiciones catalíticas son útiles en los procedimientos de hidroconversión de hidrocarburos, y más especialmente en los procedimientos de reformación. También se han expuesto y reivindicado en las solicitudes de patente arriba citadas unos procedimientos para la hidroconversión de hidrocarburos en presencia de estas

387759

4



composiciones catalíticas, y unos procedimientos para fabricar las composiciones.

5 Según se ha descubierto, las composiciones catalíticas expuestas, cuando el componente de estaño se incluye en ellas por impregnación a partir de una solución acuosa, o bien cuando las composiciones catalíticas expuestas se han puesto en contacto con una humedad apreciable tras la inclusión de un componente de estaño en las mismas por un procedimiento cualquiera, dichas composiciones catalíticas se mejoran notablemente activándolas como aquí se describe. Se ha descubierto asimismo que el procedimiento de activación aquí descrito resulta muy útil para activar las composiciones catalíticas expuestas después de haber sido desactivadas, por ejemplo, por su empleo en un procedimiento de hidroconversión de hidrocarburos -tal como un procedimiento de reformación-, y luego regeneradas para eliminar los depósitos de coque y similares.

10 En la técnica ya conocida se propone ya el "rejuvenecimiento" de catalizadores desactivados que contienen platino, tratándolos con un gas que contiene oxígeno, a una temperatura elevada. También se revela en la técnica anterior a este invento, según las patentes de EE.UU. núms. 2.906.702 y 3.117.076 de Brennan y otros, y núm. 2.916.440 de Hogin y otros, el recurso de hacer reaccionar los catalizadores que contienen platino con un halógeno, o con una sustancia que proporcione halógenos y oxígeno. Ahora bien, la técnica ya conocida no se refiere a la necesidad de activar una composición catalítica que incluya un componente del grupo del platino, un componente de estaño y un óxido inorgánico como vehículo poroso,

387759

387759

4 MA



5

para desarrollar su plena actividad catalítica. Además, la técnica anterior no se da cuenta de la necesidad de activar una composición catalítica que incluya un componente del grupo del platino, un componente de estaño y un óxido inorgánico como vehículo poroso, tras la regeneración del mismo, cuando dicha composición catalítica - haya llegado a desactivarse y coquizarse por su uso en un procedimiento de conversión de hidrocarburos.

10

15

20

25

30

Conforme al presente invento, se revela un procedimiento para activar una composición catalítica que incluye un vehículo poroso de óxido inorgánico, un componente del grupo del platino y un componente de estaño, procedimiento que comprende el recurso de poner en reacción la composición catalítica con un gas activante que incluye oxígeno, a una temperatura comprendida entre los límites aproximados de 260°C y 704°C, durante por lo menos 0,5 hora, aproximadamente, para calcinarlo. El gas activante puede estar, de preferencia, ligeramente húmedo, y preferiblemente se hace fluir a través del catalizador durante la activación. El gas activante puede estar, de preferencia, ligeramente húmedo, y preferiblemente se hace fluir a través del catalizador durante la activación. El gas activante puede incluir, de preferencia, un componente halogenante. El tratamiento activante puede aplicarse con ventaja al catalizador nuevo, al catalizador regenerado y a las mezclas de los mismos.

También se revela una composición catalítica activada que comprende un óxido inorgánico poroso, un componente del grupo del platino y un componente de es-

387759



5 taño, habiendo sido activada la composición catalítica -
por reacción con un gas activante que incluye oxígeno, a -
una temperatura que va de 260° C a 704° C. El procedimiento
de activación da una composición catalítica, nueva en su -
género, que tiene menor velocidad de ensuciamiento y mejor
estabilidad de rendimiento que una composición catalítica
no activada que tenga los mismos componentes en las mismas
proporciones.

10 La presente invención podrá comprenderse mejor,
y se explicará con mayor detalle en lo que sigue, haciendo
referencia a las gráficas de las figuras 1 a 6 inclusive,
que comparan, en unos ensayos de duración o vida útil si-
mulados, unos catalizadores de platino-estaño que han sido
activados por el método de la presente invención, y unos -
15 catalizadores de platino-estaño que no han sido activados.

20 La fig. 1 ilustra que un catalizador de platino-
estaño activado tiene menor velocidad de ensuciamiento que
un catalizador de platino-estaño que no haya sido activa-
do. La fig. 1 indica asimismo que un catalizador de pla -
tino-estaño que se ha activado usando un componente halo-
genante como componente del gas activante tiene menor ve-
locidad de ensuciamiento que un catalizador de platino-es-
taño activado sin usar el componente halógeno.

25 La fig. 2 ilustra que la estabilidad de ren -
dimiento de un catalizador de platino-estaño activado es
superior a la de un catalizador de platino-estaño que no
haya sido activado. La fig. 2 ilustra asimismo que la -
estabilidad de rendimiento de un catalizador de platino-
estaño que haya sido activado usando un componente halóge-
30 nante como componente del gas activante es superior a la-

387759



estabilidad de rendimiento de un catalizador de platino-estaño que se haya activado sin usar un componente halogenante,

5 La figura 3 ilustra que la velocidad de ensuciamiento de un catalizador de platino-estaño-renio que - haya sido activado usando un componente halogenante como componente del gas activante es menor que la velocidad - de ensuciamiento de un catalizador de platino-estaño-renio que se haya activado en una atmósfera seca y esencialmente estática que contuviese oxígeno, sin usar componente halogenante.

10 La figura 4 ilustra que la estabilidad de rendimiento de un catalizador de platino-estaño-renio activado usando un componente halogenante como componente del gas activante es mejor que la estabilidad de rendimiento de un catalizador de platino-estaño-renio activado en una atmósfera seca y esencialmente estática que contuviese oxígeno, sin usar componente halogenante.

15 La figura 5 ilustra que la velocidad de ensuciamiento de un catalizador de platino-estaño-iridio que haya sido activado usando un componente halogenante como componente del gas activante es menor que la velocidad - de ensuciamiento de un catalizador de platino-estaño-iridio que se haya activado en una corriente de aire seco sin usar componente halogenante.

20 La figura 6 ilustra que la estabilidad de rendimiento de un catalizador de platino-estaño-iridio activado usando un componente halogenante como componente del gas activante es mejor que la estabilidad de rendimiento de un catalizador de platino-estaño-iridio activado en -

387759

4



una corriente de aire seco sin usar componente halogenante.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La composición catalítica.

5 La composición catalítica que puede ventajosamente activarse por el procedimiento de la presente invención incluye un óxido inorgánico como vehículo poroso, de 0,01% a 3% en peso de un componente del grupo del platino y de 0,01% a 8% en peso de un componente de estaño. Puede incluir también de 0,01% a 3% en peso de un componente de renio. De preferencia, incluye también de 0,1 a 3% en peso de un haluro.

10

15

20

25

30

El soporte o vehículo poroso de óxido inorgánico que se emplea en la preparación de la composición catalítica del presente invento puede ser cualquiera de entre un gran número de materiales a los cuales pueden asociarse como componentes, en cantidades catalíticamente activas, un elemento del grupo del platino, así como estaño y, en algunas formas de realización particulares, el renio. Se prefiere en particular un vehículo de óxido inorgánico de gran área de superficial: por ejemplo, un óxido inorgánico que tenga una área de superficie mayor de 50 m²/g, y de preferencia mayor de unos 150 metros cuadrados por gramo. En general, los óxidos inorgánicos porosos que son útiles para la presente invención tienen áreas de superficie que van de unos 50 m²/g a 750 m²/g. Pueden usarse óxidos inorgánicos naturales o sintéticamente producidos, o combinaciones de los mismos. Entre los óxidos inorgánicos específicos para el caso se incluyen, como

SECRET

387759

4



tipos, los silicatos de aluminio que se encuentran en la naturaleza, y los soportes de cracking sintéticamente producidos, tales como los de sílice-alúmina, sílice-óxido de zirconio, sílice-alúmina-óxido de zirconio, sílice-magnesia, sílice-alúmina-magnesia y los alumino-silicatos zeolíticos cristalinos.

Para los procedimientos de reformación se prefiere, en general, que el catalizador tenga poca actividad de cracking, es decir, una acidez limitada. Se prefiere, para los tratamientos de reformación, usar como vehículos óxidos inorgánicos tales como la magnesia y la alúmina. La alúmina es particularmente preferida a los fines de esta invención, pudiendo usarse cualquiera de las formas de alúmina adecuadas como soporte para catalizadores de reformación: por ejemplo, alúmina gamma, alúmina eta, etc. Se prefiere en particular alúmina gamma. Además, la alúmina puede estar preparada por una diversidad de métodos satisfactorios a los fines de este invento.

Para los tratamientos de hidrocracking, se prefiere generalmente que el vehículo poroso de óxido inorgánico comprenda un óxido silíceo. En general, los catalizadores de hidrocracking preferidos contienen sílice-alúmina, y en particular sílice-alúmina de un contenido de sílice comprendido en el intervalo de 30% a 99% en peso.

En la expresión "componente del grupo del platino" aquí usada se entienden incluidos el platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. Independientemente de la forma en que existan en el vehículo el componente del grupo del platino, el componente de estaño y el componente

387759



de renio, ya sea la de metal o la de compuesto como, por ejemplo, haluro, óxido, sulfuro, etc., el tanto por ciento en peso está calculado como metal. Al hacer referencia al "platino", "componente del grupo del platino", "estaño", etc., se quiere dar, pues, a entender tanto el metal como la forma de compuesto.

Para incluir el componente del grupo del platino y el componente de estaño en el vehículo poroso de óxido inorgánico se pueden usar muchos y diferentes métodos de preparación. El componente del grupo del platino y el componente de estaño pueden incluirse en el vehículo mezclados íntimamente entre sí por métodos adecuados tales como los de intercambio de iones, coprecipitación, impregnación y similares. Los componentes metálicos se incluyen en general en el vehículo por impregnación, bien sucesiva o bien simultáneamente. Los componentes metálicos, por conveniencia, se disponen uniformemente en la superficie del vehículo.

En general, el material portador o vehículo se impregna en una solución de un compuesto del metal, en concentraciones suficientes para dar la cantidad deseada de componente metálico en el catalizador terminado. El estaño se incluye apropiadamente en el vehículo por impregnación con soluciones acuosas o no acuosas de cloruro estánico. Pueden usarse también otras sales de estaño como, por ejemplo, otros haluros, sulfuros, hidróxidos y similares, así como compuestos orgánicos de estaño, entre otros.

La composición catalítica puede incluir también un componente de renio. Para incluir el renio en el catalizador por impregnación, se prefiere el ácido perrénico en

387759



4 MAR 1971

5

solución acuosa. Pueden usarse otros compuestos de renio adecuados como, por ejemplo, los perrenatos de amonio o potasio. Una composición catalítica que comprenda un componente del grupo del platino, un componente de estaño, un componente de renio y un óxido inorgánico poroso como vehículo se activa de preferencia como aquí se describe, para desarrollar su pleno potencial catalítico, cuando el componente de estaño va incluido en la composición catalítica por impregnación partiendo de solución acuosa, y/o cuando la composición catalítica se pone en contacto con humedad después de incluido el estaño en ella.

10

15

El componente preferido del grupo del platino incluye de 0,01 a 3% en peso de platino, y puede incluir también de 0,001 a 1% en peso de iridio. Para incorporar el platino al catalizador por impregnación, se prefiere el ácido cloroplatínico en solución acuosa. Pueden usarse otros compuestos que contengan platino como, por ejemplo, los cloroplatinatos y las sales de platino poliamónicas. Los compuestos de iridio adecuados para incluir en el vehículo comprenden, entre otros, ácido cloroirídico, tribromuro de iridio, cloroiridato de amonio, tricloruro de iridio y bromoiridato de amonio.

20

25

De preferencia, el catalizador se favorece para las reacciones de hidroconversión de hidrocarburos, mediante la adición de un ahlógeno combinado (un haluro), en particular fluor o cloro. También puede usarse bromo. El catalizador favorecido con halógeno suele contener de 0,1 a 10% en peso, y preferiblemente de 0,1 a 3% en

30

28.2.71.

387759



5 peso, de contenido total de halógeno. Los halógenos pueden incluirse en el catalizador en una etapa cualquiera - adecuada de la manufactura de éste: por ejemplo, antes - o después de incluir el componente del grupo del platino y el componente de estaño. En general, los halógenos pueden combinarse con el catalizador poniendo en contacto - con éste unos compuestos adecuados tales como fluoruro de hidrógeno, fluoruro de amonio, cloruro de hidrógeno y - cloruro de amonio, sea en la forma gaseosa, sea en la forma soluble en agua. De preferencia, el fluor o cloro se - incluyen en el catalizador partiendo de una solución acuosa que contenga el halógeno. A menudo, el halógeno se incluye en el catalizador mediante impregnación con una solución de un compuesto halogenado de un metal del grupo - 10 del platino, de estaño o de renio. Así, por ejemplo, la impregnación en ácido cloroplatínico da normalmente por resultado la adición del cloro al catalizador. Se prefiere que por lo menos parte del contenido de halógeno del - 15 catalizador se incluya en éste durante el tratamiento de activación que aquí se expone. 20

25 La composición catalítica, nueva en su género, de la presente invención encuentra utilidad para diversas reacciones de hidroconversión de hidrocarburos, entre las que se incluyen hidrorrefinación, hidrogenación, reformación, alcoholación, deshidrociclización, isomerización e hidrocracking. Se usa de manera sumamente ventajosa en la reformación.

30 Tras la asociación del vehículo de óxido inorgánico poroso al componente del grupo del platino y

387759

4 000



5 al componente de estaño y, de preferencia, también tras -
la asociación con al menos una parte del componente de -
halógeno, la composición resultante se suele tratar por
calentamiento a una temperatura, por ejemplo, no mayor -
10 de 260° C y preferiblemente comprendida entre 93° C y -
204° C, para deshidratarla parcialmente. A continuación, -
la composición puede activarse por calcinación de la mis-
ma a una temperatura elevada, preferiblemente comprendida
en el intervalo que va de 260° C a 704° C, como se descri-
be con mayor detalle más adelante. En el caso de que la -
15 formación de depósito de los componentes metálicos sobre
el vehículo de óxido inorgánico poroso se haga de forma se-
cuencial, puede ser conveniente desecar y calcinar el ca-
talizador tras la introducción de uno de los componentes-
metálicos y antes de la introducción de otro,

El componente de estaño, como antes se ha di-
cho, puede incluirse en el vehículo de óxido inorgánico -
poroso, adecuadamente, por impregnación. La impregnación
puede efectuarse usando una solución acuosa de un compues-
20 to de estaño apropiado, o bien una solución orgánica, de -
preferencia sensiblemente anhidra, de un compuesto de es-
taño. La impregnación a partir de una solución acuosa es
sumamente conveniente, ya que entonces es posible impreg-
nar o aplicar el componente de estaño en unión del compo-
25 nente del grupo del platino y, si así conviene, el compo-
nente de renio, en una sola etapa de impregnación. Si pa-
ra incluir el componente de estaño en la composición cata-
lítica se usa una impregnación acuosa que incluya también
un componente del grupo del platino, la composición cata-
30 lítica resultante, de óxido inorgánico poroso como vehí -

387759

4



5 culo más estaño más el metal del grupo del platino, no
presenta igual actividad que otra composición catalítica,
por lo demás idéntica, que haya sido preparada por impreg-
nación o aplicación del componente de estaño partiendo de
un disolvente orgánico sustancialmente anhidro. De igual
modo, si el componente de estaño se incluye en la composi-
ción catalítica por impregnación en una solución orgánica
sensiblemente anhidra, y luego se pone en contacto la com-
posición catalítica así impregnada de estaño con una hume-
dad sustancial, la composición catalítica resultante, aun-
que se seque, no presenta igual actividad que otra compo-
sición catalítica, por lo demás idéntica, que no haya sido
puesta en contacto con una humedad apreciable. De hecho
la composición catalítica preparada aplicando el estaño -
por impregnación acuosa, o bien por impregnación anhidra-
seguida de puesta en contacto con una humedad apreciable,
puede en algunos casos no ser más activa que una composi-
ción catalítica que contenga la misma proporción de plati-
no pero sin componente de estaño.

20 Procedimiento de activación.

El procedimiento de activación aquí descrito -
resulta útil para activar una composición catalítica que
incluye un componente del grupo del platino, un componen-
te de estaño y un vehículo de óxido inorgánico poroso. Re-
sulta especialmente útil cuando el componente de estaño -
se ha incorporado al vehículo por impregnación partiendo
de una solución acuosa. Es asimismo particularmente útil
para activar una composición catalítica que, incluyendo -
un componente del grupo del platino, un componente de es-
taño y un vehículo de óxido inorgánico poroso, haya lle-

387759

4 MAR



5

10

15

20

25

30

gado a desactivarse por el uso en un procedimiento -
de conversión de hidrocarburos y, más concretamente, -
en un procedimiento de reformación, y a regenerarse por
reacción con un gas que contuviese oxígeno en proporción
menor de alrededor de 2%, para eliminar el toque acumula-
do sobre la composición catalítica en el tratamiento de -
reformación. Esto es cierto lo mismo si el componente de
estaño se ha incorporado originariamente a la composición
catalítica por impregnación partiendo de una solución -
acuosa, que si se ha hecho por impregnación partiendo de -
una solución orgánica sensiblemente anhidra, o por cual -
quier otro método.

Si se quiere mantener una velocidad de ensucia-
miento reducida, tras cierto número de regeneraciones, es
esencial que dicha composición catalítica se active por -
lo menos cada tres regeneraciones; más preferiblemente, -
por lo menos tras una regeneración sí y otra nó; y lo más
preferible es hacerlo tras cada regeneración.

El tratamiento de activación comprende el re-
curso de poner en reacción una composición catalítica -
que incluye un vehículo de óxido inorgánico poroso, un -
componente del grupo del platino y un componente de esta-
ño, con un gas activante que incluye oxígeno, a una tempe-
ratura comprendida entre los límites aproximados de 260°C
y 704°C, durante por lo menos 0,5 hora, aproximadamente.
El gas activante está, de preferencia, ligeramente húmedo.
El gas activante se hace fluir preferiblemente a través -
del catalizador. El gas activante puede incluir, de pre-
ferencia, un componente halogenante para ajustar y/o man-
tener el contenido de halógeno del catalizador. Puede -

387759

4 MAR 1964



5 usarse un análisis de halógenos del catalizador para -
determinar si en el gas activante ha de haber presente
un componente halogenante. En general es muy preferible
incluir el componente halogenante cuando se esté ejecu-
tando el procedimiento de activación sobre un catalizador
que se haya desactivado por el uso en un procedimiento de
conversión de hidrocarburos, y luego regenerado. Esto -
es así porque generalmente se elimina algo del halógeno -
del catalizador desactivado, durante el uso en el proce-
10 dimiento de conversión de hidrocarburos.

El oxígeno constituye de preferencia por lo -
menos alrededor del 0,1% del gas activante y, más prefe-
riblemente, de alrededor de 0,5% a un 40% aproximadamente
del gas activante.

15 El componente halogenante, cuando se incluya
en el gas activante, es un componente cualquiera que, a
la temperatura aproximadamente comprendida entre 260°C y
alrededor de 704°C, reaccione con la composición catalí-
tica aumentando el contenido de halógeno de la composi -
20 ción catalítica. Entre los componentes halogenantes uti-
lizables se incluyen, sin que ello signifique limitarse -
a los mismos, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloru-
ro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, cloruro de t-buti-
lo, fluoruro de t-butilo, trifluoroclorometano, cloro, -
25 fluor, tricloroetileno, diclorodifluorometano, fluoruro -
de isobutilo, cloruro de etilo, y similares. Se usa el -
componente halogenante suficiente para dar un contenido
cualquiera de halógeno deseado en la composición catalí-
tica acabada. Es conveniente incluir por lo menos parte
30 del halógeno durante la activación; de preferencia, por-

387759



lo mehos un 5% aproximadamente del halógeno total incluido en el catalizador.

La parte componente que no comprende oxígeno, no halogenante, del gas activante puede incluir cualquier componente que no afecte de manera perjudicial a la composición catalítica ni a su reacción con el oxígeno y el componente halogenante, si se incluyese. El gas activante preferido comprende mezclas de aire y un componente halogenante con hasta aproximadamente 99,8 partes en peso de nitrógeno u otro gas inerte.

Se prefiere que el gas activante esté ligeramente húmedo. La presencia de la humedad contribuye a distribuir por igual el halógeno en toda la composición catalítica. Es conveniente saturar el gas activante, aproximadamente a la temperatura ambiente, con humedad; por ejemplo, haciendo borbotear el gas a través de un depósito que contenga agua. La cantidad de humedad en el gas activante no es crítica, aunque afectará algo a la velocidad de distribución del halógeno. En general, la presión parcial de humedad en el gas activante debe ser por lo menos de unos 3,5 g/cm². absolutos durante el tratamiento de activación.

La reacción de la composición catalítica con el gas activante se efectúa a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va de unos 260°C a alrededor de 704°C. De preferencia, la reacción se efectúa a una temperatura aproximadamente comprendida entre 371°C y 565°C. Cuando estas temperaturas se mantienen durante la reacción, la composición catalítica mejora notablemente en actividad.

387759



La reacción del gas activante con la composición catalítica ha de prolongarse durante por lo menos -
alrededor de 0,5 hora. De preferencia, la reacción se prolonga durante un intervalo de tiempo que va de alrededor de 0,5
5 hora a unas 48 horas, y más preferiblemente de alrededor de 0,5 hora a unas 8 horas. Una reacción que dure menos de aproximadamente 0,5 hora no conduce, por lo general, a una activación esencialmente completa de la composición catalítica. La
reacción por más tiempo de 48 horas no mejorará esencialmente la actividad de la composición catalítica.

De preferencia, el gas activante se hace fluir a través del catalizador, que puede estar dispuesto, por ejemplo, en un lecho de partículas de catalizador; -
más preferiblemente, el gas activante se hace circular repetidamente a través del lecho de catalizador. Cuando el gas
15 activante incluya un componente halogenante, éste puede añadirse durante sólo una parte del tratamiento de activación. Cuando el gas activante, además del componente halogenante, incluya oxígeno, es importante hacer fluir el gas
20 activante. Ello contribuye a distribuir esencialmente por igual el halógeno por toda la composición de catalizador.

Tras la activación arriba descrita, se prefiere poner en contacto la composición catalítica calcinada resultante con un gas que contenga hidrógeno esencialmente
25 libre de hidrocarburos, a una temperatura aproximadamente comprendida entre 316°C y 704°C y, más preferiblemente, de unos 316°C a 538°C, para reducirla. Se prefiere que el gas que contenga hidrógeno esté esencialmente exento de humedad.

4 MAR



387759

5 Se prefiere asimismo que el gas que contenga hidrógeno -
esencialmente libre de hidrocarburos se halle también -
esencialmente exento de óxidos de carbono. Los hidrocar-
buros, los óxidos de carbono y la humedad afectarán per-
judicialmente al tratamiento con hidrógeno.

Utilidad.-

10 El procedimiento de la presente invención -
resulte útil para activar composiciones catalíticas que -
incluyen un componente del grupo del platino, un componen-
te de estaño y un vehículo de óxido inorgánico poroso. La
composición catalítica activada producida por el tratamien-
to de activación del presente invento resulta útil para -
15 aplicaciones en conversión de hidrocarburos. Concretamen-
te, es útil para reformar hidrocarburos hasta obtener ga-
solina de elevado índice de octano, utilizable en motores
de combustión interna y similares.

La presente invención se comprenderá mejor -
haciendo referencia a los ejemplos ilustrativos que siguen.

Ejemplo 1.

20 Se utilizaron unos catalizadores A, B y C,
cada uno individualmente, para reformar una nafta de -
cracking catalítico, hidrorrefinada, en condiciones acele-
radas. El catalizador A comprendía 0,3% en peso de platino,
0,4% en peso de estaño y 1,2% en peso de cloro. El catali-
zador A no estaba calcinado. Había sido secado en aire a
25 una temperatura de 121°C durante 16 horas. El catalizador
B comprendía 0,3% en peso de platino, 0,4% en peso de es-
taño y 1,2% en peso de cloro. El catalizador B fué acti -

387759

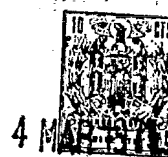
4 MA



5 vado por calentamiento a 510°C durante unas 4 horas, con un gas activante que comprendía 5% de oxígeno y el resto nitrógeno. La presión durante la activación fué de 11,3 kg/cm². El gas activante se hacía pasar continuamente a -
través del catalizador, durante la activación. El catalizador C comprendía 0,3% en peso de platino, 0,4% en peso de estaño y 1,3% en peso de cloro. El catalizador C se -
10 activó con un gas activante que comprendía 5% de oxígeno, alrededor de 0,3% de humedad, un componente halogenante y el resto nitrógeno a 510°C. La presión durante la activación fué de 11,3 kg/cm². El componente halogenante se añadió a lo largo de un período aproximado de 15 minutos, al comienzo de la activación. La activación se prolongó durante unas 4 horas. Una parte del cloro del catalizador C
15 se introdujo durante la activación. El gas activante se hacía pasar continuamente a través del catalizador durante la activación. Cada catalizador fué reducido en hidrógeno puro, antes de su uso.

20 Los tratamientos de reformación se realizaron en condiciones de reformación que inclufan una presión media en reactor de 8,8 kg/cm², una relación o razón - (cociente) molar de hidrógeno a hidrocarburo de 3, y una velocidad espacial horaria de líquido también igual a 3. La temperatura del catalizador, en el tratamiento con cada
25 uno de ellos, se ajustó durante cada operación para mantener la obtención de un producto de un índice de octano limpio F-1 igual a 100. Las operaciones se efectuaron usando hidrógeno en pasada única. La nafta de cracking catalítico

387759



5 hidrorrefinada tenía un punto de ebullición inicial de -
66,1°C, un punto de ebullición final de 220°C y un punto
de ebullición al 50% de 152,8°C. El índice de octano Re -
search de la carga de alimentación, sin aditivos antide -
tonantes (limpio F-1) era de 64,6. La nafta contenía menos
de 0,1 partes por millón (ppm) de nitrógeno, y menos de 0,1
ppm de azufre. La alimentación fué elegida concretamente
por su fuerte efecto desactivante sobre los catalizadores
de reformación. Usando esta alimentación y las condiciones
10 de reacción arriba indicadas, los ensayos de catalizadores
de reformación se aceleran, ésto es, se efectúan en una -
fracción del tiempo que hace falta con una alimentación me-
nos fuertemente desactivante y en condiciones menos riguro-
sas.

15 Los resultados de la reformación de la nafta
en las condiciones aceleradas especificadas, usando los ca-
talizadores A, B y C, se ilustran en las figs. 1 y 2. La -
gráfica de la fig. 1 representa la temperatura media del -
catalizador en función de la duración de la operación, en -
20 horas. La gráfica de la fig. 2 representa el rendimiento -
de líquido de C_5^+ en tanto por ciento en volumen, en fun-
ción de la duración de la operación (horas).

25 El catalizador de platino-estaño activado -
con el uso de un componente halogenante (catalizador C) -
dió una velocidad de ensuciamiento apreciablemente menor -
que el catalizador de platino-estaño activado sin usar el -
componente halogenante (catalizador B) que, a su vez, tenía
una velocidad de ensuciamiento inferior a la del cataliza-

387759



dor de platino-estaño no activado (catalizador A)

El catalizador de platino-estaño activado usando un componente halogenante (catalizador C) dió una estabilidad de rendimiento mucho mejor que el catalizador de platino-estaño activado sin usar el componente halogenante (catalizador B), el cual, a su vez, tenía mejor - estabilidad de rendimiento que el catalizador de platino-estaño que no había sido activado (catalizador A).

Ejemplo 2.-

Se usaron unos catalizadores D y E, cada uno individualmente, en ensayos de refirmación idénticos a los descritos en el ejemplo 1. El catalizador D comprendía 0,24% en peso de platino, 0,4% en peso de estaño, 0,1% en peso de renio y 0,85% en peso de cloro. El catalizador D fué activado a 510°C durante unas 4 horas, usando un gas activante que comprendía 5% de oxígeno y el resto nitrógeno. El gas activante no se hizo fluir a través del catalizador durante la activación. El catalizador E comprendía - 0,24% en peso de platino, 0,4% en peso de estaño, 0,1% en peso de renio y 1,4% en peso de cloro. El catalizador E se - activó a 510°C durante unas 4 horas usando un gas activante que comprendía 5% de oxígeno, alrededor de 0,3% de humedad, un componente halogenante, y el resto nitrógeno. La - presión durante la activación fué de 11,3 kg/cm². El compo- nente halogenante se añadió a lo largo de un período aproximado de 15 minutos, al comienzo de la activación. Una - parte del cloro del catalizador E se introdujo durante - la activación. El gas activante se hizo fluir continuamen-

387759



te a través del catalizador durante la activación. Cada catalizador fué reducido en hidrógeno puro a 510°C, antes de su uso.

5 Los resultados de reformar la nafta en las condiciones aceleradas especificadas, usando los catalizadores D y E, se ilustran en las figuras 3 y 4. La gráfica de la fig. 3 representa la temperatura media del catalizador, en función de la duración de la operación en horas. La gráfica de la fig. 4 representa el rendimiento de líquido de C₅⁺ en tanto por ciento en volumen, en función de la duración de la operación en horas.

10 El catalizador de platino-estaño-renio activado usando un componente halogenante como componente del gas activante (catalizador E) dió una velocidad de ensuciamiento apreciablemente menor que el catalizador de platino-estaño-renio activado sin usar el componente halogenante y sin hacer fluir el gas activante (catalizador D). El catalizador de platino-estaño-renio activado usando un componente halogenante como componente del gas activante (catalizador E) dió asimismo mejor estabilidad de rendimiento que el catalizador de platino-estaño-renio activado sin usar el componente halogenante (catalizador D).

15 Ejemplo 3.

25 Se usaron unos catalizadores F y G, cada uno individualmente, para reformar una nafta de cracking catalítico hidrorrefinada, en condiciones de reformación acelerada. El catalizador F comprendía 0,3% en peso de pla-

387759

4



5 tino, 0,4% en peso de estaño, 0,05% en peso de iridio y
1,0% en peso de cloro. Había sido activado por calcina -
ción en aire seco circulante, a una presión de alrededor
de 1,055 kg/cm² absolutos aproximadamente y una tempera -
tura de 482°C, durante alrededor de 4 horas. El cloro había
10 sido añadido por impregnación, antes de la calcinación. -
El catalizador G comprendía 0,3% en peso de platino, 0,3%
en peso de estaño, 0,05% en peso de iridio y 1,6% en peso
de cloro. Había sido calcinado y activado en presencia de
un componente halogenante a 510°C. La presión durante la
activación fué de 11,3 kg/cm². El componente halogenante
se añadió a lo largo de un período aproximado de 15 minu-
tos, al comenzar la activación. La activación se prolongó
15 durante unas cuatro horas. El gas activante tenía alrede-
dor de 0,3% de humedad, y se hizo circular constantemente
a través del catalizador durante la activación. De esta -
manera se introdujo una parte del 1,6% en peso de cloro.-
La activación del catalizador G se realizó en presencia -
de alrededor de un 5% en peso de oxígeno.

20 Los tratamientos de reformación se conduje-
ron en condiciones de reformación que incluían una presión
media en reactor de 11,3 kg/cm², una razón molar de hidró-
geno a hidrocarburo igual a 4 y una velocidad espacial ho-
raria de líquido también igual a 4. La temperatura del cata-
25 lizador, en el tratamiento con cada uno de los catalizado-
res, se ajustó a lo largo de cada operación para mantener
la obtención de un producto de un índice de octano limpio
F-1 igual a 99. Las operaciones se efectuaron usando -
hidrógeno en pasada única. Cada catalizador fué reducido



en hidrógeno puro a aproximadamente 493°C, antes de su -
uso. La nafta de cracking catalítico hidrorrefinada era -
la misma descrita en el ejemplo 1. Usando esta alimenta -
ción y las condiciones de reacción indicadas, los ensayos -
5 de los catalizadores de reformación se aceleran, ésto es,
se ejecutan en una fracción del tiempo que hace falta con
una alimentación de menor fuerza desactivante, y en con -
diciones menos rigurosas.

Los resultados de reformar la nafta en
10 las condiciones aceleradas arriba especificadas, usando
los catalizadores F y G, se ilustran en las figs. 5 y 6.
La gráfica de la fig. 5 representa la temperatura media
del catalizador en función de la duración de la operación
en horas. La gráfica de la fig. 6 representa el rendimien -
15 to de líquido de C_5^+ en tanto por ciento en volumen, en
función de la duración de la operación en horas.

El catalizador de platino-estaño-iridio
activado usando el componente halogenante como componente
del gas activante (catalizador G) dió una velocidad de
20 ensuciamiento apreciablemente menor que el catalizador -
de platino-estaño-iridio activado sin usar el componente-
halogenante (catalizador F). El catalizador de platino-
estaño-iridio activado a base de usar el componente halo-
genante como componente del gas activante (catalizador -
25 G) presentó asimismo un alto rendimiento durante un pe -
ríodo o intervalo de tiempo más largo que el catalizador
de platino-estaño-iridio activado sin usar el componente -
halogenante (catalizador F).

387759



Ejemplo 4.

Este ejemplo ilustra la necesidad de activar - una composición catalítica de platino-estaño- regenerada, para mantener reducida la velocidad de ensuciamiento.

5 Se usaron unos catalizadores H, I y J, cada uno individualmente, para reformar la misma nafta utilizada - en el ejemplo 1, en condiciones de reformación acelerada- que incluían una presión de 8,8 kg/cm², una velocidad espacial horaria de líquido de 3,0 y una razón molar de - hidrógeno a hidrocarburo igual a 3,0, para obtener un pro- ducto de un índice de octano neto F-1 igual a 100.

10 El catalizador H comprendía 0,3% en peso de - platino, 0,4% en peso de estaño y 1,08% en peso de cloro asociado a la alúmina. Había sido activado por calcina - ción en un gas activante consistente en 1% de oxígeno en nitrógeno, durante 4 horas a una temperatura de 510°C y una presión de 11,3 kg/cm². La presión parcial de agua - en el gas activante era de 33,8 g/cm². absolutos. Al catalizador H se le añadió durante la activación una parte (alrededor del 0,5% en peso basado en el catalizador) del cloro. El cloro fué añadido como cloroformo.

15 El catalizador I comprendía una parte del catalizador H que había sido usada en una operación de - reformación, en instalación piloto, y luego regenerada.- El contenido de platino y el de estaño del catalizador I eran, pues, los mismos del catalizador H. El contenido - de cloro del catalizador I era de 0,96% en peso.

20 El catalizador J comprendía una parte del ca-

387759



5 catalizador I que había sido activada. El contenido de platino y el de estaño del catalizador J eran, pues, iguales a los de los catalizadores H e I. El contenido de cloro del catalizador J era de alrededor de 1,2% en peso. El catalizador J fué activado precisamente de la misma manera que el catalizador H.

La tabla siguiente indica las velocidades de ensuciamiento medidas para muestras de igual tamaño de los tres catalizadores:

10

<u>Catalizador</u>	<u>Velocidad de ensuciamiento, °C/hora.</u>
H	0,88
I	1,28
J	0,97

15 Resulta claro que es esencial la activación tras la regeneración, si después de la regeneración se quiere mantener reducida la velocidad de ensuciamiento.

Si bien la invención se ha descrito en relación con unas formas concretas de realización de la misma, se entiende que es susceptible de nuevas modificaciones, por lo que esta solicitud tiene la intención de abarcar todos aquellos usos, variantes o adaptaciones de la invención que sigan en general los principios de la misma, incluidas aquellas variantes de la presente exposición que caigan dentro de la práctica ya conocida o acostumbrada en la técnica del ramo al que corresponde la invención, y que puedan aplicarse a las características esenciales expuestas en lo que antecede y caigan dentro del ámbito de la invención y de los límites de las reivindicaciones-

20

25

387759



que siguen.

5 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 30 de Enero 1.970, núm. 7.061, 4 de febrero de 1.970, núm. 8.663, 20 de febrero de 1.970, núm. 13.044, 15 de abril de 1.970, -
núm. 28.807 y 11 de Enero de 1.971, núm. 105.461 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente - Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 N O T A

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

15 1). Un procedimiento para activar una composición catalítica que incluye un vehículo poroso de óxido inorgánico, un componente del grupo del platino y un componente de estaño, que comprende hacer reaccionar la composición catalítica con un gas activante que incluye oxígeno, a una temperatura comprendida entre los límites -
20 aproximados de 260°C y 704°C, durante por lo menos 0,5 - hora, aproximadamente.

2). El procedimiento de la reivindicación 1, - en el que la reacción dura de 0,5 hora a 48 horas.

25 3). El procedimiento de la reivindicación 1, - en el cual el gas activante incluye un componente halógeno.

387759

4 MAR 1971



4). El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el gas activante está ligeramente húmedo.

5). El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el gas activante se hace fluir a través de la composición catalítica.

6). El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye el recurso de poner en contacto la composición catalítica activada con un gas que contenga hidrógeno y esté sensiblemente exento de hidrocarburos, óxidos de carbono y agua, a una temperatura que va de alrededor de 315°C a unos 704°C.

7). El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el componente del grupo del platino incluye platino en proporción que va de 0,01 a 3% en peso, el vehículo poroso de óxido inorgánico es alúmina, y el estaño componente está en proporción que va de aproximadamente 0,01 a 8% en peso.

8). El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la composición catalítica incluye de 0,01 a 3% en peso de renio.

9). El procedimiento de la reivindicación 7, en el cual el componente del grupo del platino incluye iridio en proporción que va de 0,001 a 1% en peso.

10). El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica, antes de la etapa de poner en reacción, incluye un halógeno.

11). El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica es una composición catalítica regenerada.

387759



12).- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la composición catalítica es una que ha sido desactivada por uso en un proceso de reforma catalítica y luego regenerada.

5 13).- El procedimiento de la reivindicación 12, en el cual el gas activante incluye un componente halogenante.

10 14).- El procedimiento de la reivindicación 12, que incluye el recurso de poner en contacto la composición catalítica activada con un gas que contenga hidrógeno y esté sensiblemente exento de hidrocarburo, óxido de carbono y agua, a una temperatura que va de alrededor de 260°C a unos 704°C.

15 15).- El procedimiento de la reivindicación 12, en el cual el gas activante está ligeramente húmedo.

16).- El procedimiento de la reivindicación 12, en el cual el gas activante se hace fluir a través de la composición catalítica.

20 17).- Un procedimiento para activar una composición catalítica que incluye un vehículo poroso de óxido inorgánico.

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

12.6.73

A large, stylized handwritten signature or mark, possibly initials, located at the bottom left of the page.

387759



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

Madrid,

P.A. 14 JUN 1973

Alberto de Cárdenas
Alberto de Cárdenas

12.6.73
MCM

- 30 -

SPAIN

PH 6895

387759

387759



FIG. 1

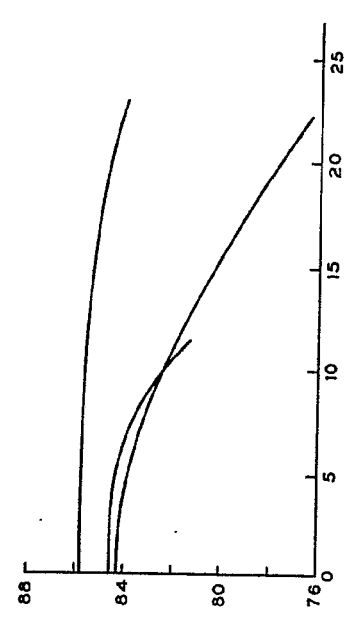


FIG. 2

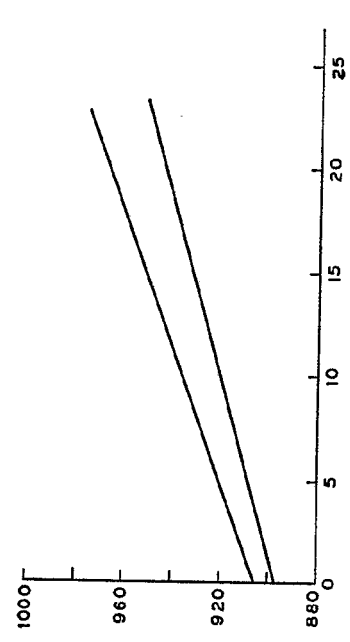


FIG. 3

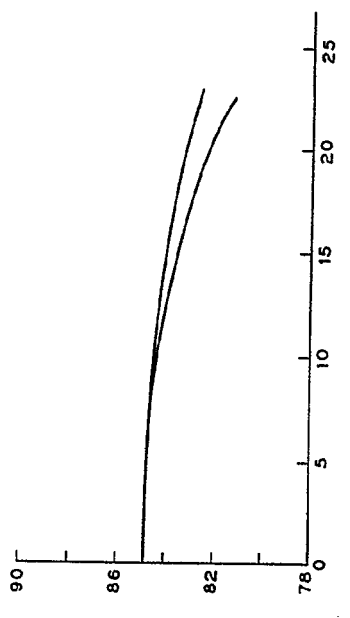


FIG. 4

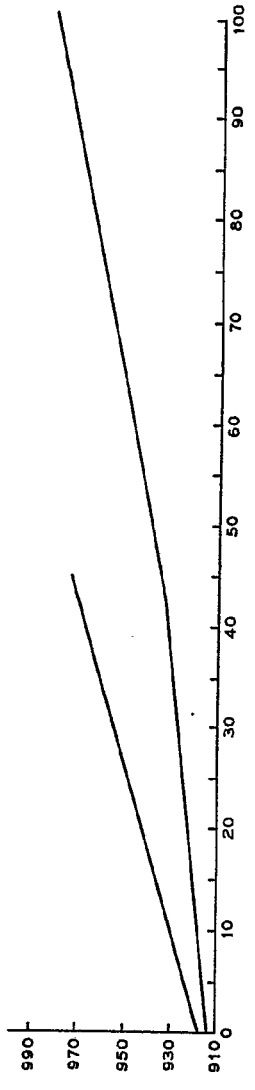


FIG. 5

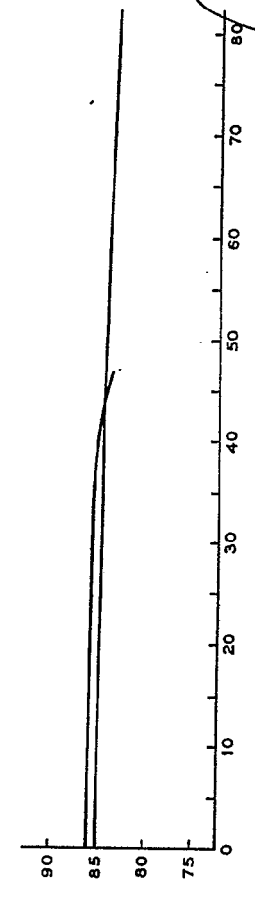


FIG. 6

Alberto Per Iusti

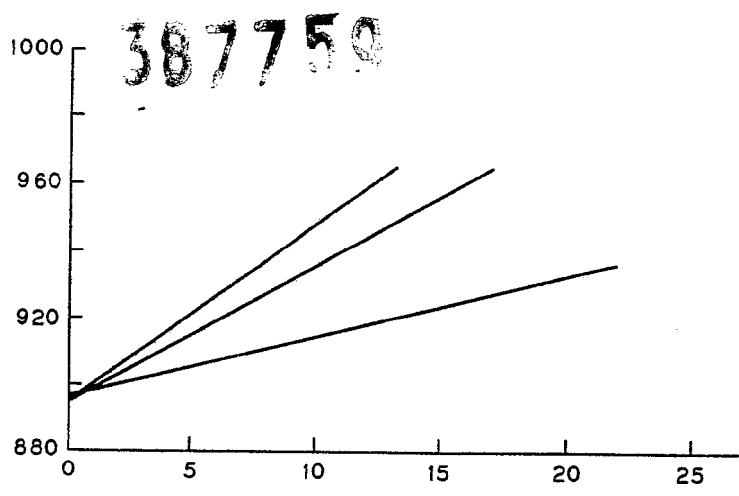


FIG. 1

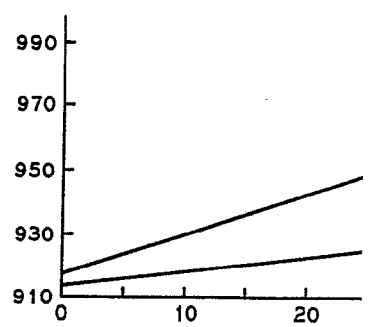
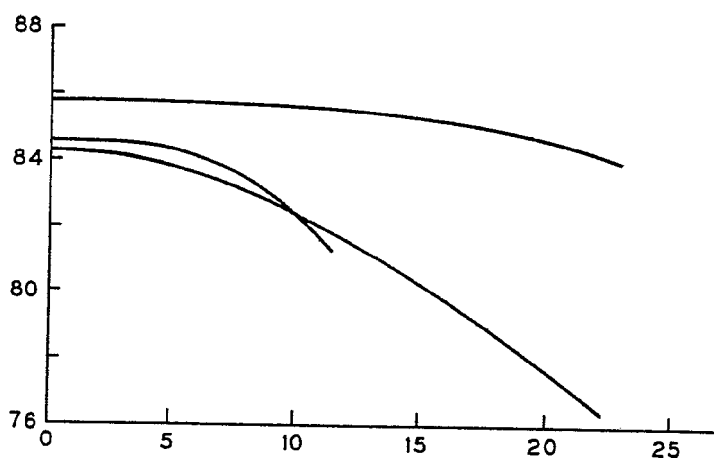


FIG. 2

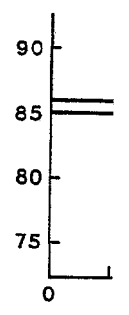
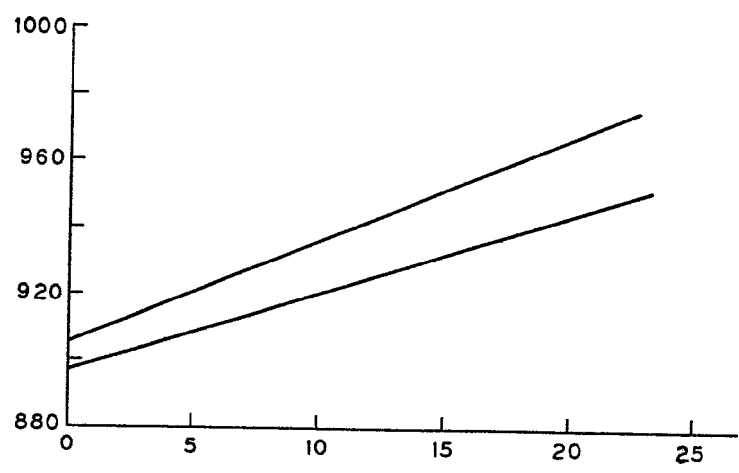


FIG. 3

387750

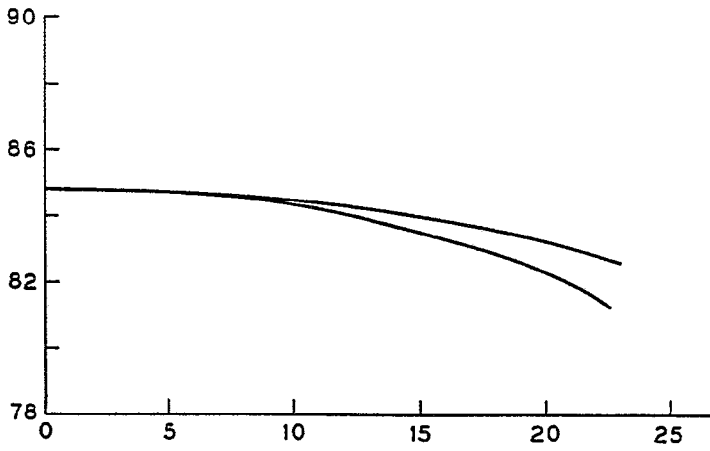


FIG. 4

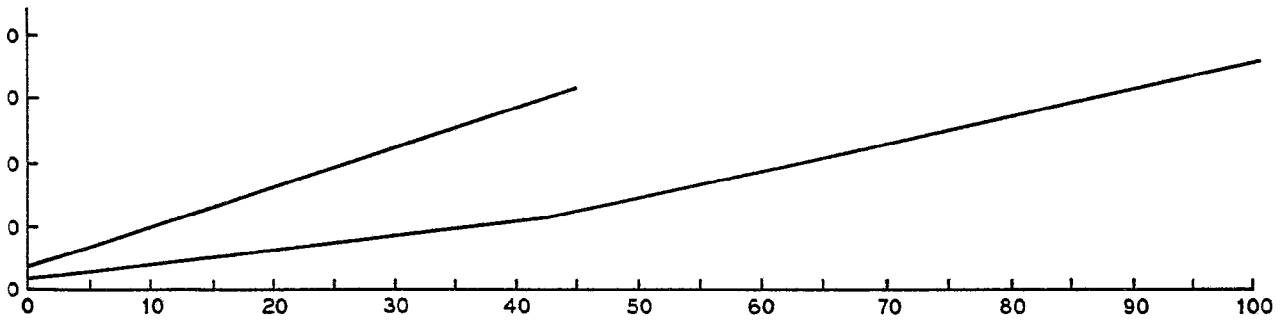


FIG. 5

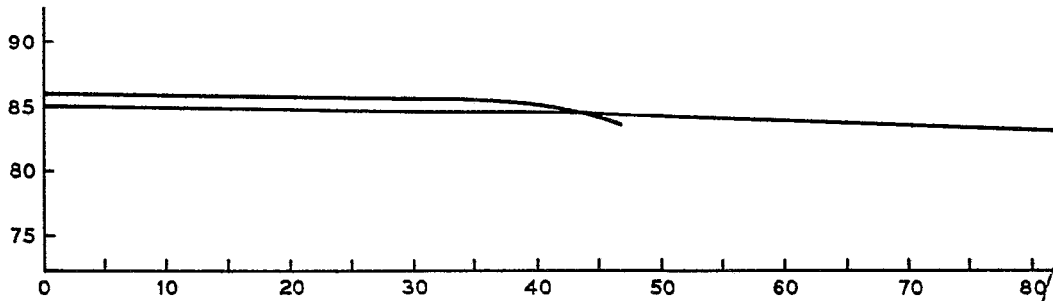


FIG. 6

[Handwritten signature]