

387905

P. 46.947.-
Case - 1359



19 FEB 1971

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C10
SUBCLASE 6

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UN HIDROCAR-
BURO" (Clase Internacional C10g)

11.2.71



387905

21

5

10

15

La presente invención se refiere a un procedimiento de conversión de hidrocarburo que requiere un catalizador que tenga tanto función de hidrogenación-deshidrogenación como función de craqueo. Más exactamente, la presente invención implica un nuevo compuesto catalítico de doble función, que, muy sorprendentemente, permite mejorar sustancialmente en los procedimientos de conversión de hidrocarburos que han usado tradicionalmente un catalizador de doble función. En otro aspecto, la presente invención abarca los procedimientos mejorados que son proporcionados por el uso de un compuesto catalítico que comprende un componente del grupo del platino, un componente de renio y un componente de estaño, con un material soporteporoso; específicamente, un procedimiento de reformación mejorado que utiliza el catalizador en cuestión para mejorar las características de actividad, selectividad y estabilidad.

20

25

Los compuestos que tienen función de hidrogenación-deshidrogenación y función de craqueo son muy usados hoy día como catalizadores en muchas industrias, tales como la industria de petróleo y petro-química, para acelerar un amplio espectro de reacciones de conversión de hidrocarburos. En general, se cree que la función de craqueo está asociada con un material de acción ácida, del tipo de óxido refractario adsorbente poroso que se utiliza como soporte o vehículo de un componente de metal pesado, tal como los metales o compuestos de metales del grupo V al grupo VIII de la tabla periódica, a los que se atribuye



ye en general la función de hidrogenación-deshidrogenación.

Estos compuestos catalíticos son usados para acelerar amplia variedad de reacciones de conversión de hidrocarburos, tales como hidrocraqueo, isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, desulfuración, ciclación, alcoholación, polimerización, craqueo e hidroisomerización.

En muchos casos, las aplicaciones comerciales de estos catalizadores están en procedimientos en los que transcurren simultáneamente más de una de estas reacciones. Un ejemplo de este tipo de procedimiento es la reformación, donde una corriente de alimentación de hidrocarburo, que contiene parafinas y naftenos, es sometida a condiciones que favorecen la deshidrogenación de los naftenos a aromáticos, deshidrociclación de parafinas a aromáticos, isomerización de parafinas y naftenos, hidrocraqueo de naftenos y parafinas, y reacciones similares, para producir una corriente de producto rica en octanos o rica en aromáticos. Otro ejemplo es un procedimiento de hidrocraqueo, donde se utilizan catalizadores de este tipo para efectuar la hidrogenación y craqueo selectivos de materiales insaturados de alto peso molecular, hidrocraqueo selectivo de materiales de alto peso molecular, y otras reacciones similares, para producir una corriente de salida más valiosa, que generalmente hierve más bajo. Aún otro ejemplo es un procedimiento de isomerización en el que una fracción de hidrocarburo que es relativamente rica en componentes parafínicos de cadena recta es puesto en contacto con un catalizador de doble función, para producir una corriente de salida rica en compuestos isoparafínicos.

Independientemente de la reacción implicada o del pro-

387905

19 FEB



cedimiento concreto implicado, tiene importancia crítica el que el catalizador de doble función presente no solo capacidad para efectuar inicialmente sus funciones especificadas, sino también que tenga capacidad para efectuarlas satisfactoriamente durante periodos de tiempo prolongados. Los términos analíticos usados en la técnica para medir lo bien que en un catalizador concreto efectúa las funciones a que se destina, en un ambiente concreto de reacción de hidrocarburos, son la actividad, selectividad y estabilidad. Y para los fines de la presente discusión, estos términos se definen convenientemente, para un material de carga dado, como sigue: (1) actividad es una medida de la capacidad del catalizador para convertir hidrocarburos reaccionantes en productos, a un nivel de severidad especificado, donde nivel de severidad significa las condiciones usadas, es decir, la temperatura, presión, tiempo de contacto y presencia de diluyentes tales como hidrógeno; (2) selectividad se refiere a la cantidad de producto o productos deseados obtenidos, en relación a la cantidad de reaccionantes convertidos; (3) estabilidad se refiere a la velocidad de cambio, con el tiempo, de los parámetros actividad y selectividad, implicando la menor velocidad un catalizador más estable. En un procedimiento de reformación, por ejemplo, actividad se refiere comúnmente a la cantidad de conversión de un material de carga dado, a un nivel de severidad especificado, y se mide típicamente por el índice de octano de la corriente de producto C_5+ ; selectividad se refiere a la cantidad de rendimiento de C_5+ que se obtiene al nivel de severidad concreto; y estabilidad se refiere a la

387905



5 velocidad de cambio de la actividad con el tiempo, según se mide por el índice de octano del producto C_{5+} , y de la selectividad, medida por el rendimiento de C_{5+} . Generalmente, un procedimiento de reformación continuo se man-
10 tiene funcionando hasta producir un producto C_{5+} de octano constante, ajustándose el nivel de severidad continuamente para conseguir este resultado. Además, para este procedimiento, el nivel de severidad es variado usualmente ajustando la temperatura de conversión en la zona de reac-
15 ción, de manera que, de hecho, la velocidad de cambio de la actividad halla una respuesta en la velocidad de cambio de las temperaturas de conversión, y habitualmente se toman los cambios de este último parámetro como indicativo de la estabilidad de la actividad.

15 Como es bien sabido por los expertos en la técnica, la causa principal de la desactivación o inestabilidad observadas de un catalizador de doble función, cuando es usado en una reacción de conversión de hidrocarburo, es que se forma coque sobre la superficie del catalizador.
20 Más específicamente, en estos procedimientos de conversión de hidrocarburo las condiciones utilizadas tienen típicamente como resultado la formación de material carbonoso pesado, de alto peso molecular, negro, sólido o semisólido, que reviste la superficie del catalizador y
25 reduce su actividad escudando de los reaccionantes sus puntos activos. En otras palabras, el comportamiento de este catalizador de doble función es sensible a la presencia de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. Por tanto, el principal problema con que se
30 enfrentan los que trabajan en este área de la técnica es



387905

5 el desarrollo de compuestos catalíticos más activos y selectivos que no sean tan sensibles a la presencia de estos materiales carbonosos, y/o que tengan la capacidad de suprimir la velocidad de formación de estos materiales carbonosos sobre el catalizador. Visto en términos de los parámetros de comportamiento, el problema es desarrollar un catalizador de doble función que tenga actividad, selectividad y estabilidad superiores. En particular, para un procedimiento de reformación, el problema se expresa típicamente en términos de desplazar y estabilizar la relación entre rendimiento de C_5+ y octano, siendo el rendimiento de C_5+ representativo de la selectividad, y siendo el octano proporcional a la actividad.

10
15 La presente invención utiliza un compuesto catalítico de doble función que posee actividad, selectividad y estabilidad mejoradas, cuando es empleado para la conversión de hidrocarburos en procedimientos para isomerización, hidroisomerización, deshidrogenación, desulfuración, desnitrogenación, hidrogenación, alcoholación, desalcoholación, hidrodeshidrogenación, transalcoholación, ciclación, deshidrociclación, craqueo, hidrocraqueo, reformación, y similares. En particular, un compuesto que comprende un componente del grupo del platino, un componente de renio y un componente de estaño, con un material soporte refractario poroso, permite mejorar sustancialmente el comportamiento de los procedimientos de conversión de hidrocarburos que utilizan catalizadores de doble función. Además, un compuesto catalítico que comprende cantidades catalíticamente eficaces de un componente de platino, un componente de estaño, un componente de renio y un componente



halógeno, con un material soporte de alúmina, puede ser
utilizado para mejorar sustancialmente el comportamiento
de un procedimiento de reformación que trabaje con una
fracción que hierva en el intervalo de la gasolina, para
5 producir un reformado de alta octano. En el caso de un pro-
cedimiento de reformación, la principal ventaja asociada
con el uso del nuevo catalizador de la presente invención
implica la capacidad de trabajar de manera estable en una
operación con alta velocidad; por ejemplo, un procedimien-
10 to de reformación a baja presión destinado a producir un
reformado C_{5+} que tenga un índice de octano de aproximada-
mente 100 F-1 limpio. Como se ha indicado, la presente in-
vención implica el descubrimiento de que la adición de un
componente de estaño y un componente de renio a un catali-
15 zador de conversión de hidrocarburo de doble función, que
contiene un componente del grupo del platino, permite me-
jorar de forma acusada y real las características de com-
portamiento del catalizador.

Por tanto, un objeto de la presente invención es pro-
20 porcionar un procedimiento de conversión de hidrocarburos
en que se utiliza un nuevo catalizador que tiene caracte-
rísticas de comportamiento superiores. Un segundo objeto
es proporcionar un catalizador que tiene características
de comportamiento de conversión de hidrocarburos, de doble
25 función, que son relativamente insensibles a la deposición
de material carbonoso sobre él. Un tercer objeto es pro-
porcionar métodos preferidos para preparar este compuesto
catalítico, que aseguren la consecución y mantenimiento de
sus propiedades. Otro objeto es proporcionar un cataliza-
30 dor de reformación perfeccionado que tiene actividad, se-



387905

lectividad y estabilidad superiores. Aún otro objeto es proporcionar un catalizador de conversión de hidrocarburos, de doble función, que utiliza una combinación de un componente relativamente barato, estaño, y un componente relativamente caro, renio, para promover a un componente de platino metálico.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para convertir un hidrocarburo, que comprende someter dicho hidrocarburo a contacto, bajo condiciones de conversión de hidrocarburo, con un compuesto catalítico que comprende un componente del grupo del platino, un componente de renio y un componente de estaño, con un material soporte poroso. El material soporte poroso es un material refractario poroso, tal como un óxido inorgánico refractario, y el componente de estaño, el componente de renio y el componente del grupo del platino son utilizados usualmente en cantidades relativamente pequeñas, que sean eficaces para promover la deseada reacción de conversión del hidrocarburo.

Se describe además un compuesto catalítico que comprende un componente de platino, un componente de renio y un componente de estaño, con un material soporte de alúmina. Estos componentes están preferiblemente presentes en el compuesto en las cantidades siguientes, tomando como base los elementos: de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de platino, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de renio, y de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso de estaño.

El compuesto puede contener también un componente de halógeno en cantidad de hasta 10% en peso, pero preferible-



mente en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5% en peso (tomando como base el elemento).

5 Según otra característica de la invención, el compuesto es reducido con hidrógeno, bajo condiciones sustancialmente exentas de agua, antes de ser usado en la conversión de hidrocarburos. El compuesto catalítico prerreducido puede ser combinado con un componente de azufre, en cantidad tal que le aporte de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 0,5% en peso de azufre, calculado tomando como base el elemento.

Una realización preferida de la invención proporciona un procedimiento para reformar una fracción de gasolina, que comprende poner en contacto la fracción de gasolina, e hidrógeno, con el compuesto catalítico antes descrito, 15 bajo condiciones de reformación elegidas para producir un reformado de alto índice de octano.

Como se ha indicado antes, el catalizador de la presente invención comprende un material vehículo poroso, o 20 soporte, en el que están combinadas cantidades catalíticamente eficaces de un componente del grupo del platino, un componente de renio, un componente de estaño, y en el caso preferido un componente de halógeno. Considerando primero el material vehículo poroso utilizado en la presente invención, se prefiere que el material sea un soporte poroso adsorbente, de gran área superficial, que tenga un área superficial de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 m²/g. 25 El material vehículo poroso debe ser relativamente refractario ante las condiciones utilizadas en el procedimiento de conversión de hidrocarburos, y se pretenden incluir den 30

387905

19



tro del ámbito de la presente invención materiales vehícu-
los que han sido utilizados tradicionalmente en catalizado
res de conversión de hidrocarburos, de doble función, ta-
les como: (1) carbono activado, coque o carbón orgánico;
5 (2) sílice o gel de sílice, carburo de silicio, arcillas y
silicatos, incluyendo los preparados sintéticamente y los
presentes en la naturaleza, que pueden ser o no ser trata-
dos con ácido, por ejemplo arcilla attapulgita, caolín,
tierra de diatomeas, tierra de batán, caolín y kieselguhr;
10 (3) productos cerámicos, porcelana, ladrillo refractario
machacado, bauxita; (4) óxidos inorgánicos refractarios ta-
les como alúmina, dióxido de titanio, dióxido de circonio,
óxido de cromo, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de
torio, óxido de boro, sílice-alúmina, sílice-óxido de mag-
15 nesio, óxido de cromo-alúmina, alúmina-óxido de boro, y sí-
lice-óxido de circonio; (5) aluminosilicatos cristalinos,
tales como mordenita y/o faujasita presentes en la natura-
leza o preparadas sintéticamente, en forma de hidrógeno o
en una forma que haya sido tratada con cationes multivalen-
20 tes; y (6) combinaciones de estos grupos. Los materiales
soporte porosos preferidos, para ser usados en la presente
invención, son óxidos inorgánicos refractarios, obtenién-
dose los mejores resultados con un material soporte de alú-
mina. Son materiales de alúmina adecuados las alúminas cris-
25 talinas conocidas como gamma-, eta- y zeta-alúminas, dando
los mejores resultados la gamma- o eta-alúmina. Además, en
alguna realización el material soporte de alúmina puede con-
tener pequeñas proporciones de otros óxidos inorgánicos re-
fractarios bien conocidos, tales como sílice, óxido de cir-
30 conio y óxido de magnesio; sin embargo, el soporte preferi



do es gamma- o eta-alúmina sustancialmente puras. Los ma-
teriales soporte preferidos tienen una densidad aparente
de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7 g/cc, y ca-
racterísticas de área superficial tales que el diámetro me-
5 dio de poros sea de aproximadamente 20 a aproximadamente
300 angstroms, el volumen de poros sea de aproximadamente
0,1 a aproximadamente 1 ml/g, y el área superficial sea de
aproximadamente 100 a aproximadamente 500 m²/g. Se obtie-
nen excelentes resultados con un material soporte de ga-
10 mma-alúmina que es usado en forma de partículas esféricas
que tienen un diámetro relativamente pequeño, por ejemplo
aproximadamente 1,6 mm, una densidad aparente de aproxima-
mente 0,5 g/cc, un volumen de poros de aproximadamente 0,4
ml/g, y un área superficial de aproximadamente 175 m²/g.

15 El material soporte de alúmina preferidos puede ser
preparado sintéticamente o estar presente en la naturale-
za. Sea cual sea el tipo de alúmina empleado, puede ser
activado antes de su uso mediante uno o más tratamientos,
incluyendo secado, calcinación o tratamiento con vapor de
20 agua, y puede estar en forma conocida como alúmina activa
da, alúmina activada del comercio, alúmina porosa o gel de
alúmina. Por ejemplo, el soporte de alúmina puede ser pre-
parado añadiendo un reactivo alcalino adecuado, tal como
hidróxido amónico, a una sal de aluminio tal como cloruro
25 de aluminio o nitrato de aluminio, para formar un gel de
hidróxido de aluminio que, por secado y calcinación, es
convertido en alúmina. El soporte de alúmina puede ser for-
mado con cualquier forma deseada, tal como esferas, píldo-
ras, tortas, extruídos, polvos o gránulos, y ser utilizado
30 en cualquier tamaño deseado. Para los fines de la presente

387905



5 invención, una forma de alúmina particularmente preferida es la esfera. Las esferas de alúmina pueden ser manufac- turadas continuamente por el bien conocido método de caída en aceite, que comprende formar un hidrosol de alúmina, combinar el hidrosol con un agente de gelificación ade-
10 cuado, y dejar caer la mezcla resultante en un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas. Las gotitas permanecen en el baño de aceite hasta que son curadas y forman esferas de hidrogel. Las esferas son luego la- vadas, secadas y calcinadas, Las esferas finales son gamma-alúmina cristalina.

15 Un constituyente esencial del catalizador de la pre- sente invención es un componente de estaño. Este componen- te puede estar presente como metal elemental o como com- puesto químico, tal como el óxido, sulfuro o haluro. Preferentemente el compuesto contiene de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso de taño y más preferen- temente de 0,1 a 1% de estaño. El componente de estaño puede ser incorporado en el compuesto catalítico de cual-
20 quier manera adecuada, tal como por coprecipitación o cogelificación con el material soporte proso, intercam- bio de iones con el material soporte, o impregnación del material soporte, antes o después de ser secado y cal- cinado. Se puede usar cualquier método usual para incor-
25 porar el componente de estaño en un compuesto catalítico. El método concreto usado no es característica esencial de la presente invención. Un método implica la coprecipita- ción del componente de estaño con el material soporte preferido, alúmina. Este método implica la adición de
30 compuestos solubles de estaño tales como haluro estamoso o estánnico, al hidrosol de alúmina, combinar el hidrosol con un agente de gelificación adecuado, y de- jar caer

387905

19F



luego la mezcla resultante en un baño de aceite, envejecer, lavar, secar y calcinar, según se ha explicado antes en detalle. El compuesto catalítico resultante contiene una combinac ión íntima de alúmina y óxido estánnico. Un método preferido para incorporar el componente de estaño en el compuesto catalítico implica usar un compuesto soluble y descomponible de estaño, para impregnar el material soporte poroso. Así, el componente de estaño puede ser añadido al material soporte mezclando este último con una solución acuosa de una sal de estaño adecuada o compuesto de estaño hidrosoluble, tal como bromuro estannoso, cloruro estannoso, cloruro estánnico, cloruro estánnico pentahidrato, cloruro estánnico, tetrahidrato, cloruro estánnico trihidrato, cloruro estánnico diamina, tricloruro-bromuro estánnico, cromato estánnico, fluoruro estannoso, fluoruro estánnico, yoduro estánnico, sulfato estánnico, tartrato estánnico, y compuestos similares. El uso de un cloruro de estaño es preferible porque éste facilita la incorporación de por lo menos una cantidad secundaria del componente preferido de halógeno en una sola operación. El componente de estaño puede ser aplicado por impregnación antes de, simultáneamente o después de añadir los otros componentes metálicos al material soporte. Se obtienen excelentes resultados cuando el componente de estaño es aplicado por impregnación simultáneamente con los otros componentes metálicos. Una solución de impregnación preferida contiene ácido cloroplatínico, cloruro de hidrógeno, ácido per-rénico y cloruro estannoso o estánnico. Tras la etapa de impregnación, el compuesto resultante es secado y calcinado como se explica más adelante.

387905

19 FEB 1968



Como se ha indicado antes, un segundo componente esencial del catalizador de la invención es el componente del grupo del platino. El componente del grupo del platino será preferiblemente platino, pero puede ser cualquiera de los demás miembros del grupo, es decir, paladio, rutenio, osmio o iridio. El componente del grupo del platino puede existir dentro del compuesto catalítico final como compuesto tal como un óxido, sulfuro, haluro, o como metal elemental. Generalmente, la cantidad de componente del grupo del platino presente en el compuesto catalítico final es pequeña, en comparación con las cantidades de los otros componentes combinados con él. Generalmente constituirá de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso del compuesto catalítico final, calculado tomando como base el elemento. Se obtienen excelentes resultados cuando el catalizador contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8% en peso del metal del grupo del platino.

El componente del grupo del platino puede ser incorporado en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada, tal como coprecipitación o cogelificación con el material soporte preferido, intercambio de iones o impregnación. El método preferido implica la utilización de un compuesto soluble, descomponible, de un metal del grupo del platino, para impregnar el material soporte. Así, el componente del grupo del platino puede ser añadido al soporte por mezcla de este último con una solución acuosa de ácido cloroplatínico. Se pueden emplear otros compuestos de platino solubles en agua, tales como cloroplatinato amónico o dinitroaminoplatino. Se prefiere un



compuesto de cloruro de platino, tal como ácido cloroplatí-
nico, ya que facilita la incorporación de tanto el compo-
nente de platino como al menos una pequeña cantidad del
componente halógeno preferido, en una sola etapa. También
5 se añade generalmente cloruro de hidrógeno a la solución
de impregnación, para facilitar más la incorporación del
componente de halógeno. Generalmente se prefiere impreg-
nar el material soporte después de haber sido calcinado,
para minimizar el riesgo de eliminar por lavado los valio-
10 sos compuestos de platino metal. Sin embargo, en algunos
casos puede ser ventajoso impregnar el material soporte
cuando está en estado gelificado. Tras la impregnación,
el soporte impregnado es secado y sometido a una técnica
de calcinación a alta temperatura u oxidación.

15 Otro componente esencial del catalizador de la pre-
sente invención es el componente de renio. Este componen-
te puede estar presente como metal elemental, como com-
puesto químico tal como el óxido, sulfuro o haluro, o
como combinación física o química con el material sopor-
20 te poroso y/o otros componentes del compuesto catalítico.
El componente de renio es utilizado preferiblemente en
cantidad tal que proporcione en el compuesto catalítico
final de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en
peso de renio, calculado tomando como base el elemento,
25 El componente de renio puede ser incorporado en el com-
puesto catalítico de cualquier manera adecuada, y en cual-
quier etapa de la preparación del catalizador. General-
mente es aconsejable incorporar el componente de renio
en una etapa de impregnación, tras haber sido formado el
30 material soporte poroso, para que no se pierda el caro

387905

19 FEB 1964



metal debido a los tratamiento de lavado y purificación que puedan ser aplicados al material soporte en el curso de su producción. Aunque se puede utilizar cualquier método adecuado para incorporar el componente de renio, el método preferido implica la impregnación del material soporte poroso. La solución de impregnación puede ser en general una solución de una sal de renio descomponible, tal como per-renato amónico, per-renato sódico, per-renato potásico y sales similares. Alternativamente, se pueden usar soluciones de haluros de renio, tales como cloruro de renio. La solución de impregnación preferida es una solución acuosa de ácido per-rénico. El material soporte poroso puede ser impregnado con el componente de renio antes de, simultáneamente o después de haber sido combinados con él los otros componentes aquí mencionados. Ordinariamente se consiguen los mejores resultados cuando el componente de renio es aplicado por impregnación simultáneamente con los demás componentes metálicos. De hecho, se han obtenido excelentes resultados con un método de impregnación en una sola etapa, utilizando como solución de impregnación una solución acuosa de ácido cloroplatínico, ácido per-rénico, ácido clorhídrico y cloruro estánnico.

Aunque no es esencial, generalmente se prefiere incorporar un componente de halógeno en el compuesto catalítico de la presente invención. La química exacta de la asociación del componente de halógeno con el material soporte no se conoce enteramente. Es habitual que el componente de halógeno sea combinado con el material soporte, o con los demás ingredientes del catalizador. Este



5 halógeno combinado puede ser fluor, cloro, yodo, bromo o
mezclas de ellos. Se prefieren el fluor y, particularmen-
te, el cloro. El halógeno puede ser añadido al material so-
porte durante la preparación del soporte o antes o des-
pués de la adición de los demás componentes. Por ejemplo,
el halógeno puede ser añadido en cualquier etapa de la pre-
paración del material soporte, o del material soporte cal-
cinado, en forma de solución acuosa de un ácido tal como
10 fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hi-
drógeno o similares. El componente de halógeno, o una por-
ción del mismo, puede ser compuesto con el material sopor-
te durante la impregnación de este último con el componen-
te del grupo del platino; por ejemplo, usando una mezcla
de ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno. El hidro-
15 sol de alúmina utilizado para formar el material soporte
de alúmina preferido puede contener también halógeno, y
así aportar al menos una porción del componente de halóge-
no al compuesto final. Para reformación, el halógeno es com-
binado con el material soporte en cantidad tal que produz-
ca un compuesto final que contenga de aproximadamente 0,1
20 a aproximadamente 1,5% en peso, y preferiblemente de apro-
ximadamente 0,5 a aproximadamente 1,2% en peso de halógeno,
calculado tomando como base el elemento. Para utilización
como catalizador de isomerización o hidrocraqueo, se pre-
fiere generalmente utilizar cantidades relativamente gran-
25 des de halógeno, comprendidas hasta aproximadamente 10% de
halógeno, calculado tomando como base el elemento, y más
preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente
1 y aproximadamente 5% en peso.

30 Respecto a las cantidades de los diversos componentes

387905

19



5 metálicos del catalizador en cuestión, es preferible espe-
cificar las cantidades del componente de renio y del com-
ponente de estaño en función de la cantidad del componente
del grupo del platino. Sobre esta base, la cantidad del
componente de renio es elegido de forma que la relación ató-
mica entre el metal del grupo del platino y el renio con-
tenido en el compuesto esté comprendida entre aproximada-
mente 0,05:1 y aproximadamente 2,75:1, con un margen prefe-
rido entre aproximadamente 0,25:1 y 2:1. Análogamente, la
10 cantidad del componente de estaño se elige de manera que
produzca un compuesto que contenga una relación atómica en-
tre metal del grupo del platino y estaño comprendida entre
aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 3:1, con un margen
preferido entre aproximadamente 0,25:1 y 2:1.

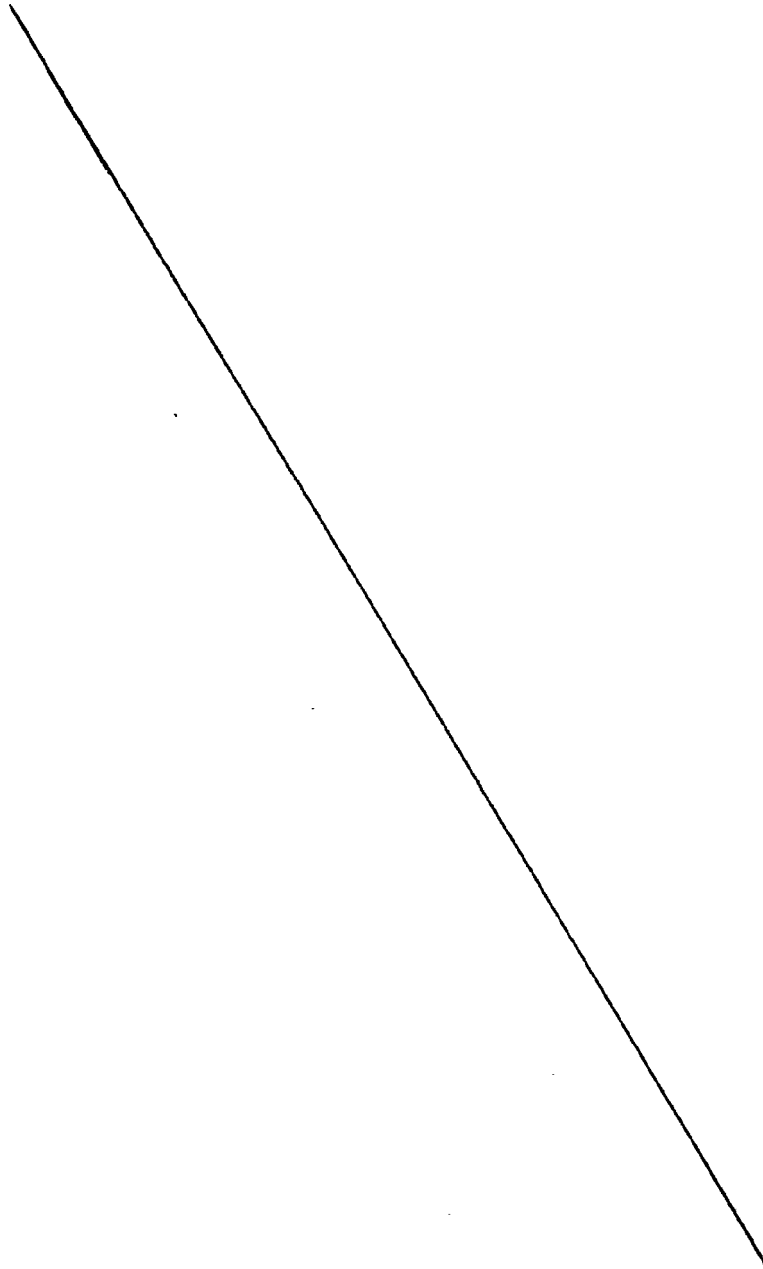
15 Otro parámetro significativo para el catalizador en
cuestión es el "contenido total de metales", que es la su-
ma del componente del grupo del platino, componente de re-
nio y componente de estaño, calculada tomando como base el
metal elemental. Se obtienen ordinariamente buenos resul-
20 tados con los catalizadores en cuestión cuando este paráme-
tro es fijado a un valor de aproximadamente 0,03 a aproxima-
damente 3% en peso, consiguiéndose los mejores resultados
con una carga de metales de aproximadamente 0,15 a aproxi-
madamente 2% en peso.

25 Un compuesto catalítico particularmente preferido com-
prende un componente de platino, un componente de renio,
un componente de estaño y un componente de halógeno, con
un material soporte de alúmina, en cantidades que proporcio-
nen un compuesto que contenga de aproximadamente 0,1 a apro-
30 ximadamente 1,5% en peso de halógeno, de aproximadamente



0,01 a aproximadamente 1% en peso de platino, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de renio, y de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% de estaño. Por tanto, a continuación se tabulan ejemplos específicos de compuestos catalíticos especialmente preferidos, estando basadas en el elemento las concentraciones indicadas:

5



11.2.71

Catalizador nº	% en peso de estaño	% en peso de renio	% en peso de platino	% mínimo en peso de ha- lógeno	% máximo en pe- so de halóge- no
1	0,5	0,5	0,75	0,1	1,5
2	0,1	0,1	0,1	0,5	1,2
3	0,375	0,375	0,375	0,5	1,2
4	0,12	0,1	0,2	0,5	1,2
5	0,25	0,25	0,25	0,5	1,2
6	0,2	0,2	0,2	0,5	1,2

387905

19 FEB





En todos los compuestos antes mencionados, el material soporte preferido comprende alúmina.

5 El catalizador final, generalmente, es secado a una temperatura de aproximadamente 93°C a aproximadamente 316°C, durante un periodo de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 horas o más, y finalmente es calcinado a una temperatura de aproximadamente 371°C a aproximadamente 593°C, en atmósfera de aire, durante un periodo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas, para convertir sustancialmente los componentes metálicos a la forma de óxido. En el caso de que se utilice en el catalizador un componente de halógeno, generalmente se obtienen los mejores resultados cuando el contenido de halógeno en el catalizador es ajustado durante la etapa de calcinación, por 10 inclusión de un halógeno o compuesto que contenga halógeno en la atmósfera de aire utilizada. En particular, cuando 15 el componente de halógeno del catalizador es cloro, se prefiere usar una proporción molar de H₂O a HCl de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 100:1, durante al menos una parte de la etapa de calcinación, para ajustar el contenido final de cloro en el catalizador a un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,2% en peso. 20

25 Se prefiere que el compuesto catalítico calcinado resultante sea sometido a una etapa de reducción antes de su uso en la conversión de hidrocarburos. Esta etapa está destinada a asegurar una dispersión uniforme y con fina división de los componentes metálicos por todo el material soporte. Preferiblemente, se usa como agente reductor hidrógeno sustancialmente puro y seco, que contenga menos de 20 ppm de H₂O en volumen. El agente reductor es puesto en con 30

387905



tacto con el catalizador calcinado a una temperatura de aproximadamente 427°C a aproximadamente 649°C, y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,5 a 10 horas o más, que sea eficaz para reducir sustancialmente los componentes metálicos a su estado elemental. Este tratamiento de reducción se puede efectuar in situ, como parte de una secuencia de puesta en marcha, si se toman precauciones para secar previamente la instalación, hasta un estado en que esté sustancialmente exenta de agua, y si se usa hi
5 drógeno sustancialmente exento de agua.
10

El compuesto catalítico reducido resultante puede ser sometido beneficiosamente, en algunos casos, a una operación de presulfuración destinada a incorporar en el compuesto catalítico de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5% en peso de azufre, calculado tomando como base el elemento. Preferiblemente, este tratamiento de presulfuración tiene lugar en presencia de hidrógeno y de un compuesto adecuado que contenga azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de bajo peso molecular o sulfuros orgánicos. Este método comprende tratar el catalizador reducido con un gas de sulfuración, tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que tenga aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno, bajo condiciones tales que efectúen la incorporación deseada de
15 azufre, incluyendo generalmente una temperatura comprendida entre aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 593°C. Generalmente es buena práctica efectuar esta operación de presulfuración bajo condiciones sustancialmente exentas de agua.
20
25

30 Según la presente invención, se ponen en contacto con

387905



un catalizador del tipo antes descrito un material de carga de hidrocarburo e hidrógeno, en una zona de conversión de hidrocarburos. Esta puesta en contacto puede ser efectuada usando el catalizador en un sistema de lecho fijo, sistema de lecho móvil, sistema de lecho fluidizado, o en una operación de tipo discontinuo; sin embargo, en vista del peligro de que haya pérdidas por atrición del valioso catalizador, así como por ventajas de operación bien conocidas, se prefiere usar un sistema de lecho fijo. En este sistema de lecho fijo. En este sistema, un gas rico en hidrógeno y el material de carga son precalentados hasta la temperatura de reacción deseada, y son llevados a una zona de conversión que contiene un lecho fijo del catalizador antes mencionado. La zona de conversión puede comprender uno o más reactores independientes, con medios adecuados entre ellos para asegurar que se mantenga la temperatura de conversión deseada a la entrada de cada reactor. Los reaccionantes pueden ser puestos en contacto con el lecho catalítico en manera de flujo ascendente, descendente o radial, prefiriéndose esta última. Los reaccionantes pueden estar en fase líquida, fase mixta líquido-vapor, o fase vapor, cuando entran en contacto con el catalizador, obteniéndose los mejores resultados en la fase vapor.

Quando el catalizador de la presente invención es usado en una operación de reformación, el sistema de reformación comprenderá uno o más reactores independientes que contienen lechos fijos de catalizador, con medios adecuados, entre ellos, para compensar la naturaleza endotérmica de la reacción que tiene lugar en cada lecho catalítico. La alimentación de hidrocarburo al sistema de reformación com

11.2.71

387905 19



prenderá fracciones de hidrocarburo que contienen naftenos y parafinas y que hierven en el intervalo de la gasolina. Los materiales de carga preferidos son aquellos consistentes esencialmente en naftenos y parafinas, aunque también puede haber aromáticos presentes. En esta clase preferida se incluyen gasolinas de destilación directa, gasolinas sintéticas, así como gasolinas craqueadas térmica o catalíticamente, o sus fracciones que hierven más alto, o mezclas de ellas. El material de carga de gasolina puede ser una gasolina de intervalo de ebullición completo, que tenga un punto de ebullición inicial de aproximadamente 10°C a aproximadamente 66°C y un punto de ebullición final comprendido entre aproximadamente 163°C y aproximadamente 219°C, o puede ser una fracción elegida de ella, que generalmente será una fracción de punto de ebullición alto, denominada comúnmente nafta pesada, por ejemplo una nafta que hierva en el intervalo de C₇ a 204°C. En algunos casos también es ventajoso cargar hidrocarburos puros, o mezclas de hidrocarburos que hayan sido extraídas de destilados de hidrocarburo, por ejemplo parafinas de cadena recta, que han de ser convertidas en aromáticos. Se prefiere que estos materiales de carga sean tratados por métodos usuales de pretratamiento catalítico, tales como hidrorrefinación, hidrotratamiento o hidrodeshulfuración, para eliminar sustancialmente todos los contaminantes sulfurados, nitrogenados y productores de agua, y para saturar cualquier olefina presente.

Cuando el catalizador de la presente invención se usa para promover la isomerización, el material de carga puede ser, por ejemplo, un material parafínico rico en pa-



5 rafinas normales de C_4 a C_8 , material rico en n-buteno, un material rico en hexano o una mezcla de isómeros de xileno, igual que alcohilaromáticos o naftenos. En las realizaciones de hidrocarburos, el material de carga será típicamente un gasoil o aceite de ciclo muy viscoso craqueado. Análogamente, los hidrocarburos puros o sustancialmente puros pueden ser convertidos en productos más valiosos usando el catalizador de la presente invención en cualquiera de los procedimientos de conversión de hidrocarburos, conocidos en la técnica, en que se usa un catalizador de doble función.

10 En el caso de la reformación, se prefiere a veces que el nuevo compuesto catalítico sea utilizado en un ambiente sustancialmente exento de agua. Para conseguir esta condición en la zona de reformación, se requiere un control del contenido de agua en el material de carga y en la corriente de hidrógeno cargada en la zona de conversión. Se obtienen los mejores resultados cuando la cantidad total de agua (expresada como peso de agua equivalente en el material de carga) que entra en la zona de conversión, procedente de cualquier fuente, es menor que 50, y preferiblemente menor que 20 ppm en peso. El material de carga puede ser secado usando cualquier adsorbente sólido usual selectivo para el agua; por ejemplo, aluminosilicatos sódicos o cálcicos cristalinos, gel de sílice, alúmina activada, tamices moleculares, sulfato cálcico anhidro, sodio de gran área superficial, y adsorbentes análogos. Análogamente, el contenido de agua en el material de carga puede ser ajustado por operaciones de separación adecuadas, en una columna de fraccionamiento o dispositivo análogo. En algu

387905



19 FEB 1956

5 nos casos se puede usar ventajosamente una combinación de secado adsorbente y secado por destilación, para efectuar una eliminación casi total del agua del material de carga. Preferiblemente, el material de carga es secado hasta menos de 20 ppm de agua. En general, se prefiere secar hasta 10 ppm de agua en volumen, o menos, la corriente de hidrógeno que entra en la zona de conversión. Esto puede efectuarse convenientemente poniendo en contacto la corriente de hidrógeno con un desecador adecuado, tal como los antes mencionados.

10 En la realización de reformación, se retira una corriente efluente de la zona de reformación, y se lleva por unos medios de enfriamiento hasta una zona de separación, mantenida típicamente a aproximadamente de -4 a 66°C , don
15 de se separa gas rico en hidrógeno del producto líquido de alto octano, comúnmente denominado reformado sin estabilizar. Preferiblemente se retira al menos una porción de este gas rico en hidrógeno de la zona de separación, y se hace pasar sobre un adsorbente selectivo del agua. La corriente de hidrógeno resultante, sustancialmente exenta
20 de agua, es recirculada luego a la zona de reformación. La fase líquida procedente de la zona de separación es retirada luego y tratada en un sistema de fraccionamiento para ajustar la concentración de butano y la volatilidad del reformado resultante.

25 Las condiciones utilizadas en las numerosas realizaciones de conversión de hidrocarburos de la presente invención son las habitualmente usadas en la técnica para la reacción o combinación de reacciones concreta a efectuar.
30 Por ejemplo, entre las condiciones de isomerización de al



19 FEB 1971

cohilaromáticos y parafinas se incluyen: una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 538°C, y preferiblemente de aproximadamente 24°C a aproximadamente 316°C; una presión de la atmosférica a aproximadamente 100 atm;

5 una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, y una velocidad espacial horaria de líquido (calculada sobre la base del volumen líquido equivalente del material de carga, por hora, puesto en contacto con el catalizador, dividido por

10 el volumen de catalizador) de aproximadamente 0,2 a 10. Entre las condiciones de deshidrogenación se incluyen: una temperatura de aproximadamente 371°C a aproximadamente 677°C, una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 atm, una velocidad espacial horaria de líquido

15 de aproximadamente 1 a aproximadamente 40, y una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1. Entre las condiciones de hidrocraqueo se incluyen: una presión de aproximadamente 35 atm a aproximadamente 205 atm; una temperatura

20 de aproximadamente 204°C a aproximadamente 482°C; una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10; y velocidades de circulación de hidrógeno de aproximadamente 178 a 1780 m³N por m³ de carga líquida.

25 En la realización de reformación de la presente invención, la presión utilizada es elegida del intervalo de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 69 atm, siendo el intervalo de presiones preferido de aproximadamente 7,8 atm a aproximadamente 41,8 atm. Se obtienen

30 resultados particularmente buenos a baja presión; concre-

387905



5 tamente, a una presión de aproximadamente 7,8 a aproxima-
damente 24,8 atm. De hecho, una singular ventaja de la
presente invención es que permite que haya una operación
estable a presiones menores que las que han sido posibles
10 hasta ahora en los sistemas de reformación llamados "con-
tinuos" (es decir, reformación durante periodos de apro-
ximadamente 5,2 a aproximadamente 70 m³ de carga por kg
de catalizador, sin regeneración). En otras palabras, el
catalizador de la presente invención permite efectuar a
menor presión la operación de un sistema de reformación
continuo, durante aproximadamente la misma o mejor vida
del catalizador que se ha conseguido antes de ahora con
catalizadores usuales a presiones mayores.

15 La temperatura requerida para la reformación es
generalmente menor que la requerida para una operación
similar de reformación, usando un catalizador de alta
calidad de la técnica anterior. Esta significativa y de-
seable característica de la presente invención es conse-
cuencia de la selectividad del catalizador de la presen-
20 te invención para las reacciones de mejora de octano
que son preferiblemente inducidas en una operación típi-
ca de reformación.

25 La elección inicial de la temperatura se hace pri-
mordialmente como función del octano deseado para el
producto reformado. Ordinariamente se aumenta lentamen-
te la temperatura durante la operación para compensar la
inevitable desactivación que tiene lugar, para proporcio-
nar un producto con octano constante. Por tanto, una ven-
taja del catalización de la invención es que la veloci-
30 dad de aumento de temperatura requerida para mantener



un producto de octano constante, es sustancialmente menor que para los catalizadores de reformación manufacturados exactamente de la misma manera, salvo en que se excluye el componente de renio y de germanio. Además, cuando se
5 usa el catalizador de la presente invención, la pérdida de rendimiento C_5+ , para un aumento dado de temperatura es sustancialmente menor que para los catalizadores de reformación de la técnica anterior. Además, la producción de hidrógeno es sustancialmente mayor.

10 En la realización de reformación de la presente invención se utiliza el hidrógeno suficiente para proporcionar de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo que entra en la zona de reformación, obteniéndose excelentes resultados cuando
15 se suministran de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo. La velocidad espacial horaria de líquido usada está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10, prefiriéndose un valor comprendido entre aproximadamente 1 y aproxima-
20 damente 5. De hecho, otra ventaja de la presente invención es que permite efectuar operaciones a velocidades espacial horaria de líquido mayor que la que se puede conseguir normalmente en un procedimiento de reformación estable y continuo con un catalizador de reformación de la
25 técnica anterior, de gran calidad. Esto tiene una inmensa significación económica, ya que permite que un procedimiento de reformación continuo trabaje con mayor producción con las mismas existencias de catalizador.

30 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar más la preparación del compuesto catalítico de la presente in-



vención, y su uso en la conversión de hidrocarburos. Se
entiende que los ejemplos se dan con el exclusivo propó-
sito de ilustración y no se han de considerar como limi-
tación del ámbito y espíritu, en general amplios, de las
5 reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo I

Este ejemplo pone en evidencia un método particular-
mente bueno para preparar el compuesto catalítico preferi-
do de la presente invención.
10

Se preparó un material soporte de alúmina, que compren-
de esferas de 1,6 mm, formando un sol de hidroxilcloruro
de aluminio por disolución de gránulos de aluminio, sus-
tancialmente puro, en una solución de ácido clorhídrico,
15 añadiendo al sol resultante hexametilentetramina, gelifi-
cando la solución resultante dejándola caer en un baño
de aceite para formar partículas esféricas de un hidrogel
de aluminio, haciendo envejecer y lavando las partículas
resultantes, y finalmente secando y calcinando las par-
20 tículas envejecidas y lavadas, para formar partículas es-
féricas de gamma-alúmina que contiene aproximadamente 0,3%
en peso de cloruro combinado. En las enseñanzas de la pa-
tente EE.UU. nº 2.620.314 se dan detalles adicionales
en cuanto a este método de preparar el material soporte
25 preferido.

Luego se preparó una solución acuosa que contenía
ácido cloroplatínico, ácido per-rfénico, cloruro de hidró-
geno y cloruro estánnico. La solución fué usada para im-
pregnar las partículas de gamma-alúmina, en cantidades
30 tales que produjeron un compuesto final que contenía
0,1% en peso de Re, 0,12% en peso de Sn y 0,2% de Pt.



Las partículas esféricas impregnadas fueron secadas luego a una temperatura de unos 149°C durante aproximadamente 1 hora y después calcinadas en atmósfera de aire, a una temperatura de aproximadamente 496°C, durante aproximadamente 1 hora. Las esferas calcinadas fueron puestas luego en contacto con una corriente de aire que contenía H₂O y HCl, en relación molar de aproximadamente 40:1, durante aproximadamente 4 horas a 524°C, para ajustar el contenido de halógeno en las partículas de catalizador.

Las partículas de catalizador resultantes fueron analizadas, y se halló que contenían, tomando como base el elemento, aproximadamente 0,2% en peso de platino, aproximadamente 0,12% en peso de estaño, aproximadamente 0,1% en peso de renio y aproximadamente 0,85% en peso de cloruro.

Ejemplo II

Una porción de las partículas esféricas producidas por el método descrito en el ejemplo I es cargada en un modelo a escala de una instalación de reformación continua en lecho fijo, de diseño usual. En esta planta se ponen continuamente en contacto una nafta pasada de Kuwait e hidrógeno, bajo las siguientes condiciones: velocidad espacial horaria de líquido de 1,5 presión de 7,8 atm, relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 10:1, y temperatura suficiente para producir continuamente un reformado C₅+ de 102 F-1 limpio. Estas son condiciones excepcionalmente severas.

La nafta pesada de Kuwait tiene una densidad relativa de 0,7374 (densidad API de 60,4 a 16°C), un punto de ebu-

387905

19F



llición inicial de 84°C, un punto de ebullición con destilación del 50% igual a 125°C, y un punto de ebullición final de 182°C. Además, contiene aproximadamente 8% en volumen de líquido de aromáticos, 71% en volumen de líquido de parafinas, 21% en volumen de líquido de naftenos, 0,5 ppm en peso de azufre, y de 5 a 9 ppm en peso de agua. El índice de octano F-1 limpio de la materia prima es 40,0.

La instalación de reformación en lecho fijo está constituida por un reactor que contiene catalizador, una zona de separación de hidrógeno, una columna desbutanizadora, y medios adecuados de calentamiento, bombeo, enfriamiento y control. En esta instalación, una corriente de recirculación de hidrógeno y el material de carga son mezclados y calentados hasta la temperatura deseada. La mezcla resultante es llevada luego en sentido descendente por un reactor que contiene el catalizador en forma de lecho fijo. Luego se retira del fondo del reactor una corriente de efluente, se enfría hasta aproximadamente 13°C y es llevada hasta una zona de separación, en la que se separa de la fase de hidrocarburo líquido una fase gaseosa rica en hidrógeno. Una porción de la fase gaseosa es llevada por un lavador de sodio, de gran área superficial, y la resultante corriente de hidrógeno exento de azufre es recirculada al reactor, para suministrar hidrógeno al mismo, y el exceso de hidrógeno, respecto al necesitado para mantener la presión en la instalación, es recuperado como gas en exceso del separador. La fase de hidrocarburo líquido procedente de la zona de separación de hidrógeno es retirada de él, y llevada a una columna desbutanizadora de diseño usual, donde las fracciones ligeras se retiran por la ca-



beza como gas de desbutanizador, y se recupera como colas una corriente de reformado C_5+ .

5 La experiencia de ensayo es continuada durante una vida del catalizador de aproximadamente $7 m^3$ de carga líquida por kg de catalizador utilizado, y se determina que
10 la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador en cuestión es muy superior a la de los catalizadores de reformación comerciales usuales, utilizados en un ensayo similar. Más específicamente, los resultados obtenidos usando el catalizador de la invención son superiores a los
15 del catalizador que contienen platino metal, de la técnica anterior, respecto a producción de hidrógeno, rendimiento de C_5+ para un octano dado, velocidad media de aumento de temperatura necesario para mantener el octano, y velocidad de disminución del rendimiento de C_5+ .

- REIVINDICACIONES -

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:

1º.- Un procedimiento para la conversión de un hidrocarburo, que comprende someter dicho hidrocarburo, en condiciones de conversión de hidrocarburo, al contacto con un complejo catalítico que comprende un componente del gru

387905

19A



po de platino, un componente de renio y un componente de estaño con un material portador poroso.

5 2º.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material portador poroso comprende un óxido inorgánico refractario.

3º.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el óxido inorgánico refractario es alúmina.

10 4º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidrocarburo es sometido al contacto con el complejo catalítico en presencia de hidrógeno.

15 5º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el complejo catalítico contiene, sobre una base elemental, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso del componente del grupo de platino, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de renio, y de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso de estaño.

20 6º.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el complejo catalítico contiene, sobre una base elemental, una relación atómica entre el metal del grupo de platino y el estaño comprendida entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 3:1, y una relación atómica entre el metal del grupo de platino y el renio comprendida entre aproximadamente 0,05:1 y aproximadamente 2,75:1.

25 7º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente del grupo de platino comprende platino o un compuesto de platino.

30 8º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el complejo catalítico contiene



ne también un componente de halógeno.

5 9º.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el componente de halógeno está presente en una concentración comprendida entre 0,1 y 3,5% en peso sobre una base elemental.

10 10º.- El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el componente halógeno está presente en una concentración comprendida entre 0,5 y 1,5% en peso.

10 11º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el componente de halógeno es cloro o un compuesto de cloro.

15 12º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en el que una fracción de gasolina es sometida, en condiciones de reformación de gasolina, al contacto con el complejo catalítico, y se recupera una gasolina reformada como producto del procedimiento.

20 13º.- El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la fracción de gasolina es reformada a una temperatura comprendida entre aproximadamente 427ºC y 593ºC, una presión comprendida entre aproximadamente la atmosférica y aproximadamente 69 atmósferas, una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 y una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de aproximadamente 1 a 20.

25 14º.- El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la fracción de gasolina es reformada a una presión de aproximadamente entre 7,8 y 41,8 atmósferas.

30 15º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la fracción de gasolina es reformada, en un ambiente sustancialmente libre de agua.

387905

19 FEB 1971



5 16º.- El procedimiento de cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 15, en el que el complejo catalítico contie-
ne también un componente de azufre en una concentración en-
tre aproximadamente 0,05 y 0,5% en peso sobre una base ele-
mental.

10 17º.- El procedimiento de cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 11, en el que un hidrocarburo isomerizable
elegido entre los hidrocarburos alcohilaromáticos y para-
fínicos es sometido al contacto con el complejo catalítico
a una temperatura comprendida entre aproximadamente 0º y
aproximadamente 538ºC, una presión entre aproximadamente 1
y 100 atmósferas, una LHSV de aproximadamente 0,2 a 10, y
una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo entre
aproximadamente 0,5:1 y 20:1, y un hidrocarburo isomeriza-
do es recuperado del procedimiento.

15 18º.- El procedimiento de cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 11, en el que un material de carga elegido
entre los gasoils y los aceites pesados de ciclo sometidos
a cracking es sometido al contacto con el complejo catalí-
tico a una temperatura comprendida entre aproximadamente
204º y 482ºC, una presión entre aproximadamente 35 y 205
atmósferas, una LHSV entre aproximadamente 0,1 y 10 y un
régimen de circulación de hidrógeno dentro del margen de
aproximadamente 178 y 1780 m³ por metro cúbico de carga, y
20 un producto sometido a hidrocracking es recuperado del pro-
cedimiento.

25 19º.- El procedimiento de cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 11, en el que un hidrocarburo deshidrogena-
ble es sometido al contacto con el complejo catalítico a
30 una temperatura comprendida entre aproximadamente 371º y



387905

677^{uo}, una presión entre 0,1 y 10 atmósferas, una LHSV entre aproximadamente 1 y 40, una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 20:1, y un hidrocarburo deshidrogenado es recuperado del procedimiento.

5

20^o. - Un procedimiento para la conversión de un hidrocarburo.

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

10

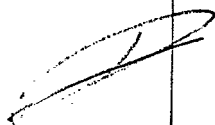
Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 MAY. 1971

Madrid,

P.A.

Alberto de Lizasoain
Por Poderes 


13.5.71-AVS.