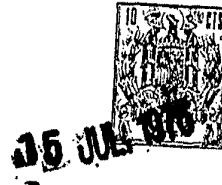


404511



F.C. 12-9-75

Int. Cl.²: B01J 11 C10 G

Nº 404.511.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR
CATALYSE

RESIDENCIA: 4 Avenue de Bois-Préau, 92-RUEIL-MALMAISON

(FRANCIA).-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE REFORMACION DE UNA
CARGA LIQUIDA.

Prioridad: Patente francesa n.º 71 24 567 del 5.7.71.

404511

- 2 -

15 JUL 1938



1 Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento de
reformación de una capa líquida constituida por una rafta, en
presencia de un catalizador que contiene: (a) albúmina (b) pla-
tino, (c) iridio y (d) talio o indio.

5 La invención se refiere igualmente a la utiliza-
ción de estos catalizadores en una reacción de reformación o
en otras reacciones de conversión de hidrocarburos como las
reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomeriza-
ción o aromatización de hidrocarburos.

10 Desde hace tiempo se conocen catalizadores que
contienen platino, estando depositado este metal sobre alú-
mina. Después se han aportado numerosos perfeccionamientos
a este tipo de catalizador a base de platino y alúmina; por
ejemplo, alguna vez se ha propuesto utilizar un catalizador
que contenga platino e iridio, estando depositados ambos
15 metales sobre alúmina (patente estadounidense n.º 2.848.377).
Igualmente se ha sugerido (en la patente estadounidense nú-
mero 2.814.599) utilizar en la reformación un catalizador
que contenga platino e indio o talio depositado sobre alú-
mina. Pero a pesar de estos perfeccionamientos y a pesar de
20 todos los otros perfeccionamientos que han podido ser pro-
puestos después, todavía actualmente se esfuerzan en buscar
nuevos catalizadores a base de platino, que de una parte
dieran en las reacciones de reformación y las otras reaccio-
nes de conversión de hidrocarburos rendimientos todavía ma-
25 yores que los obtenidos hasta la fecha y que por otra parte
poseyeran igualmente y sobre todo una duración útil más pro-
longada que la de los catalizadores utilizados con anterio-
ridad. Precisamente ahora se ha descubierto que, principal-
mente en las reacciones de reformación, se obtienen rendi-
30 mientos más elevados utilizando un catalizador a base de



1 alúmina que contiene a la vez platino, iridio y talio o
indio. Pero sobre todo se ha descubierto que utilizando un
catalizador a base de alúmina, que contiene a la vez plati-
no, iridio y talio o indio, la duración útil del cataliza-
5 dor es claramente mayor, a condición de utilizar cantida-
des críticas de talio o de indio.

El catalizador de la invención debe contener, en
peso con respecto al soporte del catalizador, de 0,005 a
1 % de platino (y preferiblemente de 0,05 a 0,6 %), de
10 0,005 a 1 % de iridio (preferiblemente de 0,01 a 0,09 %) y
de 0,05 a 3 % de talio o de indio.

Eventualmente el catalizador contiene también,
respecto al peso del soporte de catalizador, de 0,1 a 10 %
de un halógeno, por ejemplo cloro o flúor y preferiblemente
15 de 0,2 a 5 %. También eventualmente el catalizador puede
contener hasta 10 % en peso de cinc o de un compuesto de
cinc, estando expresado este porcentaje como óxido de cinc.

El catalizador se prepara por los métodos clásicos.
Un método consiste, por ejemplo, en impregnar el soporte
20 (alúmina) mediante una solución acuosa de una sal de ta-
lio o de indio (de valencia 1, 2 o 3), por ejemplo el nitrato,
secar alrededor de 120°C y calcinar al aire durante al-
gunas horas a una temperatura comprendida entre 500 y 1000°C,
preferiblemente alrededor de 700°C; a continuación viene una
25 segunda impregnación mediante una solución que contiene pla-
tino e iridio (por ejemplo mediante una solución de ácido
hexacloroplatínico y ácido hexacloroirídico). Otro método
consiste, por ejemplo, en impregnar el soporte mediante una
solución que contiene a la vez:

30 1) platino (por ejemplo, ácido hexacloroplatínico)



404511

1 2) talio o indio (por ejemplo cloruro, bromuro,
fluoruro, sulfato o acetato de talio o indio o también
cualquier otra sal de talio o indio soluble en agua o en
ácido clorhídrico (cloroplatinato de talio, por ejemplo)

5 3) iridio y eventualmente

4) cloro o flúor.

También se pueden introducir eventualmente los
tres elementos metálicos sobre el soporte realizando tres
impregnaciones sucesivas en un orden cualquiera: por ejem-
plo, se introduce:

10 - en primer lugar iridio, mediante una solución
que lo contenga, seguido o no de secado y calcinación;

15 - después el platino mediante una solución de áci-
do hexacloroplatínico por ejemplo, seguido o no de secado
y calcinación;

 - finalmente talio y/o indio, siendo seguida obli-
gatoriamente esta última impregnación por una operación de
secado y calcinación a una temperatura comprendida entre
300 y 700°C aproximadamente.

20 Queda entendido que el orden de las impregnacio-
nes antes dado no es obligatorio y puede ser diferente.

 Debe entenderse que cualquier compuesto de pla-
tino, iridio, indio o talio de los anteriormente propuestos
para entrar en la composición de un catalizador sobre sobre
soporte de alúmina puede ser utilizado aquí. Por lo tanto,
no daremos una lista detallada de estos compuestos. Las alú-
minas utilizables en los catalizadores, en especial en los
catalizadores de reformación, son igualmente muy conocidas.

30 Recordemos que las reacciones de reformación son
generalmente efectuadas a una temperatura comprendida entre

404511⁻⁵⁻



1 unos 450° y 580°C, bajo una presión comprendida entre 5 y
20 kg/cm² aproximadamente, oscilando la velocidad horaria
de reacción entre 0,5 y 10 volúmenes de carga líquida (naf-
ta que destila entre 60°C y 220°C aproximadamente) por vo-
lumen de catalizador.

5 Si los catalizadores obtenidos son utilizados pa-
ra reacciones químicas distintas de la reformación, las
condiciones operatorias y la composición del catalizador
serán ajustadas de forma conocida con objeto de ser adapta-
das a este nuevo empleo. Por ejemplo, en el caso de la hi-
drogenación sencilla, se opera de preferencia entre 200 y
10 400°C con un catalizador de contenido bajo o nulo en ha-
lógeno; para la isomerización se prefieren los catalizadores
de alto contenido en cloro o flúor, por ejemplo de 5 a 10 %
15 en peso o más, estando comprendidas las temperaturas en-
tre 150° y 400°C ventajosamente.

Los ejemplos dados a continuación ilustran la
invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

20 Se propone tratar una nafta de las siguientes
características:

Destilación ASTM	80-160°C
Composición: hidrocarburos aromáticos	7 % en peso
hidrocarburos nafténicos	27 % en peso
hidrocarburos parafínicos	66 % en peso
Número de octano "clear research"	aprox. 37
Peso molecular medio	110
Densidad a 20°C	0,782

30 Esta nafta pasa con el hidrógeno reciclado sobre
dos catalizadores A y B que contienen 0,2 % de platino y

404511



1 0,05 % de iridio, con respecto al peso del soporte que es
una alúmina con una superficie de $240 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen po-
rosó de $57 \text{ cm}^3/\text{g}$; la proporción de cloro en los cataliza-
dores A y B es del 1 %. El catalizador A contiene además
5 0,5 % de talio y el catalizador B contiene además 0,5 %
de indio (en peso con respecto al soporte).

Los catalizadores A y B se preparan agregando
a 100 g de alúmina 100 cm^3 de una solución acuosa que con-
tiene:

- 10 - 1,90 g de HCl concentrado ($d = 1,19$)
- 8 g de una solución acuosa de ácido cloroplati-
nico al 2 % en peso de platino
- 2,18 g de solución de ácido cloroirídico al
2,3 % en peso de iridio y
15 - 1,06 g de nitrato de talio para el catalizador
A o
- 1,87 g de nitrato de indio para el cataliza-
dor B.

20 Se deja en contacto 5 horas, se escurre y se se-
ca durante una hora a 100°C y después se calcina a 530°C
en aire seco (secado del aire con alúmina activada). Des-
pués se reduce bajo corriente de hidrógeno seco (alúmina
activada) durante dos horas a 450°C . Los catalizadores A
y B obtenidos contienen:

- 25 0,2 % de platino
0,05 % de iridio
0,5 % de talio (catalizador A) o 0,5 % de indio
(catalizador B)
1,16 % de cloro.

30 Los catalizadores A y B obtenidos tienen una su-

404511



1

perficie específica de 230 m²/g y un volumen poroso de 54 cm³/g.

Se opera de forma que se obtiene un número de octano clair igual a 96,2.

5

Las condiciones experimentales son las siguientes:

Presión	20 barías
Temperatura	490°C
Relación H ₂ /hidrocarburo (moles)	5
Peso de nafta/peso de catalizador/hora	3

10

En la Tabla I para los dos catalizadores A y B utilizados se dan el rendimiento C₅⁺ y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado cuando se ha obtenido el número de octano deseado.

TABLA I

15

<u>Catalizador</u>	<u>Rendimiento C₅⁺</u>	<u>Gas reciclado, % H₂</u>
A	82,6	82,8
B	82,3	82,6

EJEMPLO 1A

20

Este ejemplo no forma parte de la invención y es dado a título comparativo.

25

Se repite el Ejemplo 1 utilizando los catalizadores C y D que no contienen iridio. Las restantes características de los catalizadores C y D son iguales a las de los catalizadores A y B utilizados en el Ejemplo 1 pero las composiciones en elementos metálicos varían ligeramente para que los contenidos totales en elementos metálicos sean idénticos en los catalizadores A-B y C-D: así, el catalizador C contiene, en peso con respecto a la alúmina, 0,25 % de platino y 0,5 % de talio, el catalizador D contiene, en peso con respecto a la alúmina, 0,25 % de platino y 0,5 % de

30



404511

1 indio y los dos catalizadores C y D contienen 1,16 % de cloro.

5 El rendimiento en C_5^+ y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado cuando se ha obtenido el número de octano buscado (96,2) se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

Catalizador	Rendimiento C_5^+	Gas reciclado, % H_2
C	82,5	82,6
D	82,1	82,5

10 Por lo tanto, utilizando los catalizadores C y D, se obtienen resultados ligeramente menos buenos que utilizando respectivamente los catalizadores A y B.

EJEMPLO 2

15 La Tabla III demuestra que, a mitad de la operación, utilizando respectivamente los catalizadores C y D, el rendimiento en C_5^+ y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado son netamente inferiores al rendimiento en C_5^+ y al porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado obtenidos utilizando los catalizadores A y B.

TABLA III

Catalizador	Rendimiento C_5^+ a media operación	Gas reciclado, % H_2 a media operación
A	82,5	82,7
C	81,8	82,3
B	82,1	82,4
D	81,5	82,1

EJEMPLO 2A

25 Se repite el Ejemplo 2 utilizando por una parte los catalizadores A_1 y B_1 que contienen:

30 0,20 % de platino

404511



1

0,05 % de iridio
0,03 % de talio (catalizador A₁) o
0,03 % de indio (catalizador B₁) y
1,16 % de cloro

5

utilizando por otra parte los catalizadores A₂ y B₂ que contienen:

0,20 % de platino
0,05 % de iridio
3,5 % de talio (catalizador A₂) o
3,5 % de indio (catalizador B₂) y
1,16 % de cloro.

10

La Tabla IV demuestra que, a media operación, utilizando los catalizadores A₁, A₂, B₁ y B₂, el rendimiento en C₅⁺ y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado son del mismo orden de magnitud que los obtenidos utilizando los catalizadores C y D que no contienen talio ni indio.

15

TABLA IV

<u>Catalizador</u>	<u>Rendimiento C₅⁺ a media operación</u>	<u>Gas reciclado, % H₂ a media operación</u>
A ₁	81,7	82,3
B ₁	81,8	82,1
A ₂	81,6	82,1
B ₂	81,6	82,0

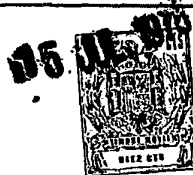
20

Los Ejemplos 2 y 2A demuestran así que la duración útil de los catalizadores que contienen alúmina, platino, iridio y talio o indio es superior pero a condición de utilizar cantidades críticas de talio o de indio.

25

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30



404511

REIVINDICACIONES

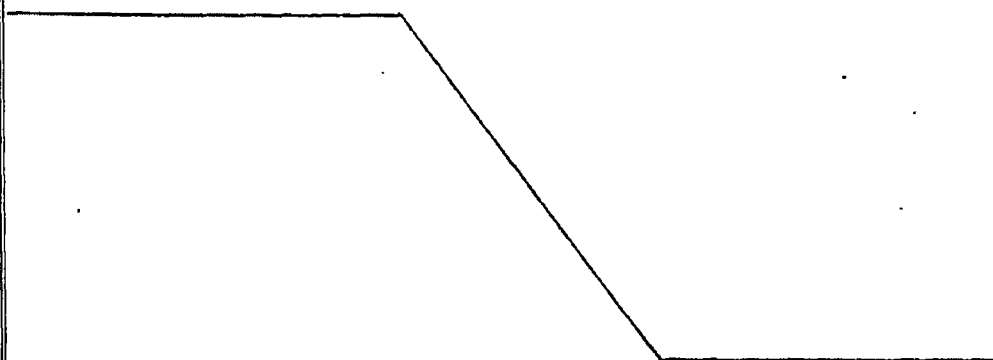
1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento de reformación de una carga líquida constituida por nafta caracterizado por destilar entre 60 y 220°C, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 450 y 580°C, bajo una presión comprendida entre aproximadamente 5 y 20 Kg/cm², estando comprendida la velocidad horaria de reacción entre 0,5 y 10 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador, en presencia de un catalizador constituido por alúmina, 0,005 a 1 % de platino, en peso con respecto a la alúmina, 0,005 a 1% de iridio, en peso con respecto a la alúmina, 0,05 a 3% en peso con respecto a la alúmina de un metal seleccionado entre el grupo formado por talio e indio.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la constitución del catalizador es de 0,1 a 10% de un halógeno, en peso con respecto a la alúmina.

3. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la constitución del catalizador es de hasta 10% en peso con respecto a la alúmina de cinc o de un compuesto de cinc, expresado como óxido de cinc.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE REFORMACION DE UNA CARGA LIQUIDA.



404511



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de once páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 4 de julio de 1972.

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30