

30 A



406201

P.- 51.734

Case 1297-A Div.

Memoria descriptiva

Int. Cl.²: B01J

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Ten UOP Placa, Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois, Estados
Unidos de América

por: "UN METODO DE FABRICAR UN CATALIZADOR"

(Clase Internacional B01j)

406201

30 A



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

Los compuestos que tienen una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de craqueamiento se utilizan hoy día ampliamente en muchas industrias, tales como la industria del petróleo y la petroquímica, para acelerar una amplia gama de reacciones

406201

30



de conversión de hidrocarburos. En general, se considera que la función de craqueamiento va asociada a un material que actúa como ácido, del tipo de óxido refractario, poroso y adsorbente, que típicamente se emplea como vehículo o soporte de un componente de metal pesado, tal como los metales o compuestos de metales de los Grupos V a VIII del Sistema Periódico, al que en general se atribuye la función de hidrogenación-deshidrogenación.

Estos compuestos catalíticos se emplean para acelerar una amplia variedad de reacciones de conversión de hidrocarburos, tales como el craqueado hidrogenante, la isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, desulfuración, ciclación, alcoholación, polimerización, craqueamiento, isomerización hidrogenante, etc. En muchos casos, las aplicaciones comerciales de estos catalizadores se encuentran en procedimientos en los que tienen lugar simultáneamente más de una de estas reacciones. Un ejemplo de este tipo de procedimientos es el reformado, en el que una corriente de alimentación de hidrocarburos que contiene parafinas y naftenos es sometida a condiciones que favorecen la deshidrogenación de los naftenos a compuestos aromáticos, la deshidrociclación de parafinas a compuestos aromáticos, la isomerización de parafinas y naftenos,

25.8.72

406201



5 el craqueado hidrogenante de naftenos y parafinas, y reacciones similares, para producir una corriente de producto rica en octano o rica en compuestos aromáticos. Otro ejemplo es un procedimiento de craqueado hidrogenante, en el que se utilizan catalizadores de este tipo para efectuar la hidrogenación y el craqueado selectivos de materiales no saturados de alto peso molecular, el craqueado hidrogenante selectivo de materiales de alto peso molecular, y otras reacciones similares, para producir una corriente de producto más valiosa, generalmente de inferior intervalo de ebullición. Otro ejemplo más es un procedimiento de isomerización, en el que una fracción de hidrocarburos que es relativamente rica en componentes parafínicos de

10

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

Independientemente de la reacción o procedimiento particular implicados, es de importancia crítica que el catalizador de doble función muestre capacidad, no sólo para llevar a cabo inicialmente sus funciones especificadas, sino también que sea capaz de efectuarlas satisfactoriamente durante períodos de tiempo prolongados. Los conceptos analíticos utilizados en la técnica para medir cómo efectúa un catalizador

20

25

24.8.72

406201

30



particular las funciones a las que está destinado en un medio ambiente particular de reacción de hidrocarburos son la actividad, selectividad y estabilidad. Y para los fines de la explicación que sigue en la presente

5 Memoria, estos conceptos se definen de modo conveniente como sigue, para un material de alimentación dado: (1) la actividad es una medida de la capacidad del catali-

10 zador para convertir los reaccionantes de hidrocarburos en productos a un nivel especificado de severidad, nivel o grado de severidad que significa las condicio-

15 nes empleadas, esto es la temperatura, presión, tiempo de contacto, y presencia de diluyentes tales como el H₂; (2) la selectividad se refiere al tanto por ciento en peso o en volumen de los reaccionantes que es conver-

20 tido en el producto y/o productos deseados; (3) la estabilidad se refiere a la velocidad de variación, en función del tiempo, de los parámetros de actividad y selectividad, y evidentemente cuanto menor es la velo-

25 cidad más estable es el catalizador. En un procedimiento de reformado, por ejemplo, la actividad se refiere comúnmente a la proporción de conversión que tiene lugar, para un material de alimentación dado, a un nivel especificado de severidad, y típicamente se mide por el índice de octano de la corriente de producto de

C₅⁺; la selectividad se refiere al rendimiento de C₅⁺

25.8.72



que se obtiene al grado particular de severidad; y la estabilidad coincide típicamente con la velocidad de variación de la actividad con el tiempo, medida por el índice de octano del producto de C_5+ , y de la selectividad, medida por el rendimiento de C_5+ . Realmente, la última definición no es estrictamente correcta, porque en general un procedimiento continuo de reformado se efectúa para obtener un producto de C_5+ de índice de octano constante, ajustándose continuamente el nivel de severidad para alcanzar este resultado; y, además, el nivel de severidad se varía usualmente, para este procedimiento, ajustando la temperatura de conversión en la zona de reacción, de modo que, de hecho, la velocidad de variación de la actividad se refleja en la velocidad de variación de las temperaturas de conversión, y los cambios en este último parámetro se toman ordinariamente como indicativos de la estabilidad de la actividad.

Como es bien sabido por los expertos en la técnica, la causa principal de la desactivación o inestabilidad observada en un catalizador de doble función, cuando se utiliza en una reacción de conversión de hidrocarburos, va asociada al hecho de que se forma coque sobre la superficie del catalizador en el transcurso de la reacción. Más específicamente, en estos

406201



3 1972

procedimientos de conversión de hidrocarburos, las condiciones empleadas causan típicamente la formación de material carbonoso pesado, de alto peso molecular, negro, y sólido o semisólido, que cubre la superficie del catalizador y reduce su actividad impidiendo el contacto de sus puntos activos con los reaccionantes. Es decir, el funcionamiento de este catalizador de doble función es sensible a la presencia de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. Por consiguiente, el problema principal con que se enfrentan los que trabajan en este campo de la técnica es el desarrollo de compuestos catalíticos más activos y selectivos que no sean tan sensibles a la presencia de estos materiales carbonosos, y/o que tengan capacidad para disminuir la velocidad de formación de estos materiales carbonosos sobre el catalizador. Considerado en términos de los parámetros de rendimiento, el problema es desarrollar un catalizador de doble función que tenga actividad, selectividad y estabilidad superiores. En particular, para un procedimiento de reformado el problema viene indicado típicamente en términos de variar y estabilizar la relación entre el rendimiento de C_5^+ y el índice de octano, siendo el rendimiento de C_5^+ representativo de la selectividad, y el índice de octano proporcional a la actividad.

25.8.72

406201



Se ha encontrado ahora en la invención un -
compuesto catalítico de doble función que tiene mayor
actividad, selectividad y estabilidad cuando se emplea
en un procedimiento de conversión de hidrocarburos del
5 tipo en que hasta ahora se han empleado compuestos ca-
talíticos de doble función, tales como los procedimien-
tos de isomerización, isomerización hidrogenante, des-
hidrogenación, desulfuración, desnitrogenación, hidro-
10 genación, alcoholación, desalcoholación, desalcohila-
ción hidrogenante, transalcoholación, ciclación, des-
hidrociclación, craqueado, craqueado hidrogenante, re-
formado, y procedimientos similares. Se ha comprobado,
en particular, que una combinación de un componente me-
tálico del grupo del platino y un componente de estaño
15 con un material de soporte refractario poroso, permite
mejorar sustancialmente el rendimiento de procedimien-
tos de conversión de hidrocarburos en los que se em-
plean catalizadores de doble función. Además, se ha
comprobado que un compuesto catalítico que comprende
20 una combinación de un componente de platino, un com-
ponente de estaño y un componente de halógeno, con un
material de soporte de alúmina, puede emplearse para
mejorar sustancialmente el rendimiento de un procedi-
miento de reformado que trabaja con una fracción de
25 gasolina para producir un reformado de alto índice de

25.8.72

406201

30



octano. En el caso de un procedimiento de reformado,
la ventaja principal asociada con el empleo del nuevo
catalizador de la presente invención comprende el al-
canzar la posibilidad de trabajar de manera estable
5 en una operación de alta severidad; por ejemplo, un pro-
cedimiento de reformado a baja presión destinado a pro-
ducir un reformado de C_5+ que tiene un índice de octa-
no F-1 neto de aproximadamente 100. Como se indicado,
la presente invención se basa esencialmente en el des-
10 cubrimiento de que la adición de un componente de es-
taño a un catalizador de doble función de conversión
de hidrocarburos que contiene un componente del grupo
del platino, permite mejorar sensible y acusadamente
las características de rendimiento del catalizador.

15 Según ello, es un objeto de la presente inven-
ción proporcionar un catalizador de conversión de hi-
drocarburos que tiene superiores características de
rendimiento cuando se emplea en un procedimiento de
conversión de hidrocarburos. Un segundo objeto es pro-
20 porcionar un catalizador que tiene características de
rendimiento de doble función en una conversión de hi-
drocarburos que son relativamente insensibles a la de-
posición sobre el mismo de material hidrocarbonoso. Un
tercer objeto es proporcionar métodos preferidos de
25 preparación de este compuesto catalítico que aseguran

406201

30



5 el conseguir y mantener sus propiedades. Otro objeto es proporcionar un catalizador de reformado mejorado que tiene superior actividad, selectividad y estabilidad. Otro objeto más es proporcionar un catalizador de conversión de hidrocarburos, de doble función, en el que se emplea un componente relativamente barato, el estaño, para activar un componente metálico de platino.

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

20 Una segunda realización se refiere a un compuesto catalítico que comprende una combinación de un componente de platino, un componente de estaño, y un componente de halógeno, con un material de soporte de alúmina. Preferiblemente, estos componentes están presentes en el compuesto en proporciones suficientes

25.8.72

406201



5 para que el compuesto final contenga, medidos como elementos, de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1'5% en peso de halógeno, de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 1'0% en peso de platino, y de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 5'0% en peso de estaño.

10 Una tercera realización se refiere al compuesto catalítico descrito en la segunda realización, compuesto que es reducido con hidrógeno en condiciones de ausencia sustancial de agua, antes de su empleo en la conversión de hidrocarburos.

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

20 Otra realización se refiere a un procedimiento para la conversión de un hidrocarburo, que comprende poner en contacto el hidrocarburo e hidrógeno con el compuesto catalítico de la primera realización, en condiciones de conversión de hidrocarburos.

25 Una realización preferida se refiere a un procedimiento para reformar una fracción de gasolina,

406201

30



que comprende poner en contacto la fracción de gasolina e hidrógeno con el compuesto catalítico descrito anteriormente en la segunda realización, en condiciones de reformado seleccionadas para producir un reformado de alto índice de octano.

5
10
15
Otros objetos y realizaciones de la presente invención se refieren a detalles adicionales concernientes a los ingredientes catalíticos preferidos, concentración de componentes en el compuesto catalítico, métodos adecuados de preparación del compuesto, condiciones de trabajo a utilizar en los procedimientos de conversión de hidrocarburos, y detalles particulares similares, que más adelante se dan en la discusión detallada de cada una de estas facetas de la presente invención.

20
25
Como se ha indicado anteriormente, el catalizador de la presente invención comprende un material de soporte o vehículo poroso que tiene combinados con él un componente del grupo del platino, un componente de estaño, y, en el caso preferido, un componente de halógeno. Considerando primero el material de soporte poroso utilizado en la presente invención, se prefiere que el material sea un soporte poroso, adsorbente, de alta área superficial, con un área superficial de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 m²/g. El material

406201



de soporte poroso ha de ser relativamente refractario para las condiciones empleadas en el procedimiento de conversión de hidrocarburos, y en el objeto de la presente invención se desea incluir materiales de soporte que se han utilizado tradicionalmente en catalizadores de doble función de conversión de hidrocarburos, tales como: (1) carbón, coque, o carbón vegetal activados; (2) sílice o gel de sílice, arcillas y silicatos, incluyendo los preparados sintéticamente y los naturales, que pueden estar o no tratados por ácidos, por ejemplo atapulgita, caolín, tierra de diatomeas, tierra de batán, kieselguhr, etc; (3) materiales cerámicos, porcelana, ladrillo refractario triturado, y bauxita; (4) óxidos inorgánicos refractarios, tales como alúmina, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de cromo, óxido de zinc, magnesia, óxido de torio, óxido de boro, sílice-alúmina, sílice-magnesia, óxido de cromo-alúmina, alúmina-óxido de boro, sílice-óxido de circonio, etc; (5) alúminosilicatos cristalinos, tal como la mordenita y/o faujasita, naturales o preparados sintéticamente, bien en la forma de hidrógeno o en una forma que ha sido tratada con cationes multivalentes; y (6) combinaciones de estos grupos. Los materiales de soporte porosos preferidos para su empleo en la presente invención son los óxidos inorgá-



nicos refractarios, obteniéndose los mejores resultados con un material de soporte de alúmina. Los materiales de alúmina adecuados son las alúminas cristalinas conocidas por alúmina gamma, -eta y -theta, dando los mejores resultados la alúmina gamma o -eta. Además, en algunas realizaciones el material de soporte de alúmina puede contener proporciones menores de otros óxidos inorgánicos refractarios muy conocidos, tales como la sílice, óxido de circonio, magnesia, etc; no obstante, el soporte preferido es alúmina gamma o -eta sustancialmente pura. Los materiales de soporte preferidos tienen una densidad aparente de aproximadamente 0'30 a aproximadamente 0'70 g/cc, y unas características tales de superficie específica que el diámetro medio de poros es de aproximadamente 20 a 300 angstroms, el volumen de poros es de aproximadamente 0'10 a aproximadamente 1'0 ml/g. y la superficie específica es de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 m²/g. En general, los mejores resultados se obtienen típicamente con un material de soporte de alúmina gamma que se utiliza en forma de partículas esféricas que tienen un diámetro relativamente pequeño (es decir, aproximadamente 1'6 mm. típicamente), una densidad aparente de aproximadamente 0'5 g/cc, un volumen de poros de aproximadamente 0'4 ml/g, y una superficie específica de



406201

aproximadamente 175 m²/g.

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

406201

30



con ácido clorhídrico; combinar el hidrosol con un agente gelificante adecuado, y hacer gotear la mezcla resultante sobre un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas. Las gotitas de la mezcla quedan en el baño de aceite hasta que endurecen y forman esferas de hidrogel. Después, las esferas son extraídas continuamente del baño de aceite y típicamente son sometidas a tratamientos específicos de envejecimiento en aceite y en una disolución amoniacal, para mejorar más sus características físicas. Las partículas gelificadas y envejecidas resultantes son después lavadas y secadas a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 149°C a aproximadamente 204'4°C y sometidas a un procedimiento de calcinación a una temperatura de aproximadamente 454'4°C a aproximadamente 704'4°C durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 horas. Este tratamiento lleva a cabo la conversión del hidrogel de alúmina en la alúmina gamma correspondiente. Para detalles adicionales, véase la Patente de los EE.UU. N° 2.620.314.

Un constituyente esencial del catalizador de la presente invención es un componente de estaño. Este componente puede estar presente en forma de metal elemental o como compuesto químico, tal como el óxido, sulfuro, halogenuro, etc. Este componente puede incor-

406201

30



porarse en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada, por ejemplo por cogelificación o coprecipitación con el material de soporte poroso, por cambio de iones con el material de soporte, o por impregnación del material de soporte en cualquier fase de la preparación. Ha de indicarse que en el objeto de la invención se pretende incluir todos los métodos convencionales de incorporar un componente metálico en un compuesto catalítico, y el método particular de incorporación empleado no es una característica esencial de la presente invención. Un método preferido de incorporar el componente de estaño en el compuesto catalítico comprende coprecipitar el componente de estaño durante la preparación del material de soporte preferido de óxido refractario. En el caso preferido, ésto implica la adición de compuestos de estaño solubles adecuados, tales como un halogenuro estannoso o estánnico, al hidrosol de alúmina, y combinar después el hidrosol con un agente gelificante adecuado, y hacer gotear la mezcla resultante en un baño de aceite, etc, como se ha explicado con detalle anteriormente. Después de la operación de calcinación, se obtiene un material de soporte que comprende una combinación íntima de alúmina y óxido estánnico. Otro método preferido de incorporar el componente de estaño en el compuesto catalítico comprende

406201

30 A



el empleo de un compuesto de estaño soluble en agua para impregnar el material de soporte poroso. Así pues, el componente de estaño puede añadirse al material de soporte mezclando este último con una disolución acuosa de una sal de estaño adecuada, o compuesto de estaño soluble en agua, tal como el bromuro estannoso, cloruro estannoso, cloruro estánnico, cloruro estánnico pentahidratado, cloruro estánnico tetrahidratado, cloruro estánnico trihidratado, diamina de cloruro estánnico, bromuro-tricloruro estánnico, cromato estánnico, fluoruro estannoso, fluoruro estánnico, yoduro estánnico, sulfato estánnico, tartrato estánnico y compuestos similares. El empleo de un compuesto de cloruro de estaño, tal como el cloruro estannoso o estánnico, es particularmente preferido, ya que facilita la incorporación tanto del componente de estaño como de al menos una pequeña cantidad del componente de halógeno preferido, de una sola vez. En general, el componente de estaño puede ser impregnado antes o después de añadir el componente metálico del grupo del platino al material de soporte, o simultáneamente con esta operación. No obstante, se ha comprobado que se obtiene resultados excelentes cuando el componente de estaño es impregnado simultáneamente al componente metálico del grupo del

406201

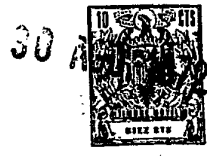
30 AG



5 platino. De hecho, se ha determinado que una disolución de impregnación preferida contiene ácido cloroplatínico, cloruro de hidrógeno, y cloruro estannoso o estánico. Después de la operación de impregnación, el compuesto resultante es por lo general secado y calcinado, como se explica más adelante en la Memoria.

10 Como se ha indicado anteriormente, el catalizador de la presente invención también contiene un componente del grupo del platino. Aunque el procedimiento de la presente invención se refiere específicamente al empleo de un compuesto catalítico que contiene platino, se pretende incluir otros metales del grupo del platino, tales como el paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. El componente del grupo del platino, tal como
15 el platino, puede estar en el compuesto catalítico final en forma de un compuesto tal como el óxido, sulfuro, halogenuro, etc, o en estado elemental. En general, la proporción de componente del grupo del platino presente en el compuesto catalítico final es pequeña
20 en comparación con las cantidades de los demás componentes combinados con él. De hecho, el componente del grupo del platino comprende generalmente de aproximadamente 0'05 a aproximadamente 1'0% en peso del compuesto catalítico final, calculado como elemento. Se obtienen excelentes resultados cuando el catalizador con-
25

27-11-75



406201

tiene aproximadamente 0'3 a aproximadamente 0'9 por ciento en peso del metal del grupo del platino. El componente preferido del grupo del platino es el platino o un compuesto de platino.

5 El componente del grupo del platino puede incorporarse en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada, por ejemplo por coprecipitación o co-gelificación con el material de soporte preferido, por cambio de iones, o por impregnación. El método preferido de preparar el catalizador comprende el empleo

10 de un compuesto soluble en agua de un metal del grupo del platino para impregnar el material de soporte. Así pues, el componente del grupo del platino puede añadirse al soporte mezclando este último con una dis-

15 solución acuosa de ácido clorplatínico. En las disoluciones de impregnación pueden emplearse otros compuestos de platino solubles en agua, que comprende el cloroplatinato de amonio; cloruro de platino, dinitro-diamin-platino, etc. Se prefiere el empleo de un compuesto

20 de halogenuro de platino, tal como el ácido cloroplátinico, ya que facilita la incorporación del componente de platino y al menos una pequeña cantidad del componente de halógeno preferido, en una sola operación. Generalmente también se añade cloruro de hidrógeno a

25 la disolución de impregnación, para facilitar aún más

406201



la incorporación del componente de halógeno. Además,
generalmente se prefiere impregnar el material de so-
porte una vez que ha sido calcinado, para minimizar el
riesgo de eliminar por lavado los valiosos compuestos
de metal de platino; sin embargo, en algunos casos pue
5 de ser ventajoso impregnar el material de soporte cuan-
do está en estado gelificado. Después de la impregna-
ción, el soporte impregnado resultante es secado y so-
metido a una técnica de calcinación u oxidación a al-
10 ta temperatura, que se explica más adelante en la Memo-
ria.

Aunque no es esencial, en general se prefiere
incorporar un componente de halógeno en el compuesto
catalítico de la presente invención. Por consiguiente,
15 una realización preferida de la presente invención im-
plica un compuesto catalítico que consta de una combi-
nación de un componente metálico del grupo del platino,
un componente de estaño, y un componente de halógeno,
con un material de soporte de alúmina. Aunque no se co-
20 noce enteramente la química de la asociación del com-
ponente de halógeno con el material de soporte, en la
técnica se acostumbra a hacer referencia al componente
de halógeno como combinado con el material de soporte,
o con los demás ingredientes del catalizador. Este ha-
25 lógeno combinado puede ser flúor, cloro, bromo, yodo,



406201

o sus mezclas. De ellos, se prefieren el flúor, y particularmente el cloro para los fines de la presente invención. El halógeno puede añadirse al material de soporte de cualquier manera adecuada, bien durante la preparación del soporte, o antes o después de la adición de los demás componentes. El halógeno puede añadirse, por ejemplo, en cualquier fase de la preparación del material de soporte o al material de soporte calcinado, en forma de una disolución acuosa de un ácido tal como el fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, etc. El componente de halógeno, o una parte del mismo, puede ser incorporado al material de soporte durante la impregnación de este último con el componente del grupo del platino; por ejemplo empleando una mezcla de ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno. En otro caso, el hidrosol de alúmina que se utiliza típicamente para formar el material de soporte de alúmina preferido puede contener halógeno, y contribuir así al menos en una parte al componente de halógeno del compuesto final. Para un reformado, el halógeno se combina típicamente con el material de soporte en cantidad suficiente para obtener un compuesto final que contiene aproximadamente 0'1% a aproximadamente 1'5% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 0'5 a aproximadamente 1'2 por cien-

406201

30 A8



to en peso, de halógeno, calculado como elemento. En realizaciones de isomerización o de craqueado hidrogenante, en general se prefiere emplear cantidades relativamente mayores de halógeno en el catalizador, que típicamente llegan hasta el 10% en peso de halógeno, 5 clauclado como elemento, y más preferiblemente de aproximadamente 1'0 a aproximadamente 5'0% en peso.

Con respecto a la cantidad de componente de estaño contenido en el catalizador, preferiblemente es 10 de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 5'0% en peso de estaño, calculado como elemento, aunque en algunos casos pueden emplearse cantidades sustancialmente mayores. Si el componente de estaño se incorpora al catalizador coprecipitándolo con el material de soporte de 15 alúmina preferido, está comprendido en el objeto de la presente invención preparar catalizadores que contienen hasta 30% en peso de estaño, calculado como elemento. Independientemente de las cantidades absolutas utilizadas del componente de estaño y del componente del grupo 20 del platino, la proporción atómica del metal del grupo del platino a metal de estaño contenidos en el catalizador se selecciona preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0'1:1 a aproximadamente 3:1, consiguiéndose los mejores resultados con una proporción atómica 25 de aproximadamente 0'5:1 a 1'5:1. Esto es particularmen-

406201

30



te cierto cuando el contenido total de componente de estaño más el componente metálico del grupo del platino en el compuesto catalítico se fija en el intervalo de aproximadamente 0'15 a aproximadamente 2'0% en peso de los mismos, calculado con el estaño y el componente del grupo del platino como elementos. Según ello, son ejemplos de compuestos catalíticos especialmente preferidos: (1) un compuesto catalítico que comprende 0'5% en peso de estaño y 0'75% en peso de platino combinados con un material de soporte de alúmina; (2) un compuesto catalítico que comprende 0'1% en peso de estaño y 0,65% en peso de platino combinados con un material de soporte de alúmina; (3) un compuesto catalítico que comprende 0'375% en peso de estaño y 0'375% en peso de platino, combinados con un material de soporte de alúmina; (4) un compuesto catalítico que comprende 1'0% en peso de estaño más 0'5% en peso de platino combinados con un material de soporte de alúmina; y (5) un compuesto catalítico que comprende 0'25% en peso de estaño y 0'5% en peso de platino combinados con un material de soporte de alúmina. En una realización de reformado, generalmente se prefiere incluir también en el compuesto catalítico un componente de halógeno en una cantidad de 0'1 a aproximadamente 1'5% en peso, como se ha explicado anteriormente. Por consi-

25.8.72

406201

30



5 guiente, un compuesto catalítico especialmente preferido para un reformado comprende una combinación de un componente de platino, un componente de estaño y un componente de halógeno con un material de soporte de alúmina, en cantidades suficientes para obtener un catalizador que contiene, como elementos, de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1'5% en peso de halógeno, de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 1'0% en peso de platino, y de aproximadamente 0'01 a aproximadamente 5'0% en peso de estaño. En esta realización de reformado, los mejores resultados se obtiene cuando el componente de halógeno es cloro o un compuesto de cloro, y el catalizador contiene aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1'0% en peso de estaño, calculado como elemento.

10

15

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

20

25



5 cialmente los componentes metálicos en la forma de óxi-
do. Si se utiliza un componente de halógeno en el ca-
talizador, generalmente se obtienen los mejores resul-
tados cuando el contenido de halógeno del catalizador
se ajusta durante la operación de calcinación incluyen-
do un halógeno o un compuesto que contiene halógeno en
la atmósfera de aire utilizada. En particular, cuando
el componente de halógeno del catalizador es cloro, se
prefiere emplear una proporción molar de H_2O a ClH de
10 aproximadamente 20:1 a aproximadamente 100:1, durante
al menos una parte de la operación de calcinación, pa-
ra ajustar el contenido final de cloro del catalizador
a un intervalo de aproximadamente 0'5 a aproximadamen-
te 1'2% en peso.

15 Aunque no es esencial, se prefiere que el
compuesto catalítico calcinado resultante sea sometido
a una operación de reducción en ausencia sustancial
de agua antes de su empleo en la conversión de hidro-
carburos. Esta operación está destinada a asegurar una
20 dispersión uniforme y finamente dividida del componen-
te metálico en toda la masa del material de soporte.
En esta operación se utiliza preferiblemente, como
agente reductor, hidrógeno sustancialmente puro y seco
(es decir con menos de 20 ppm. en volumen de H_2O). El
25 agente reductor se pone en contacto con el catalizador

406201

30 A



calcinado a una temperatura de aproximadamente 426'7°C a 649°C, y durante un período de tiempo de aproximadamente 0'5 a 10 horas ó más, efectivo para reducir sustancialmente ambos componentes metálicos a su estado elemental. Este tratamiento de reducción puede ser efectuado in situ como parte de una secuencia de arranque, si se toman precauciones para pre-secar la instalación hasta un estado sustancialmente exento de agua, y si se emplea hidrógeno sustancialmente libre de agua.

En algunos casos, puede ser beneficioso someter al compuesto catalítico reducido resultante a una operación de pre-sulfuración, destinada a incorporar en el compuesto catalítico desde aproximadamente 0'05 a aproximadamente 0'50% en peso de azufre, calculado como elemento. Preferiblemente, este tratamiento de presulfuración tiene lugar en presencia de hidrógeno y un compuesto adecuado que contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de peso molecular inferior, sulfuros orgánicos, etc. Típicamente, este procedimiento comprende tratar el catalizador reducido con un gas sulfurante, tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, que tiene aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno, en condiciones suficientes para efectuar la

406201

30 AGO.



deseada incorporación de azufre, que en general incluyen una temperatura comprendida entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 593'3°C, o más. Es práctica generalmente buena llevar a cabo esta operación de pre-sulfuración en condiciones de ausencia sustancial de agua.

Según la presente invención, un material de alimentación de hidrocarburos, e hidrógeno, son puestos en contacto con un catalizador del tipo descrito anteriormente, en una zona de conversión de hidrocarburos. Este contacto puede ser efectuado empleando el catalizador en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, un sistema de lecho fluidizado, o en una operación de tipo discontinuo; no obstante, dado el peligro de pérdidas por desgaste o fricción del valioso catalizador y de sus conocidas ventajas de funcionamiento, se prefiere emplear un sistema de lecho fijo. En este sistema, un gas rico en hidrógeno y el material de alimentación son precalentados por cualquier medio adecuado de calentamiento hasta la temperatura deseada de reacción, y después se introducen en una zona de conversión que contiene un lecho fijo del tipo de catalizador previamente caracterizado. Naturalmente, se entiende que la zona de conversión pueden ser uno o más dispositivos independientes o separados

406201

30



de reacción, con medios adecuados entre ellos para ase-
gurar que se mantiene la temperatura deseada de con-
versión a la entrada de cada dispositivo de reacción.
También ha de indicarse que los reaccionantes pueden
5 ponerse en contacto con el lecho de catalizador en cir-
culación ascendente, descendente o radial, prefiriéndose
se la última. Además, ha de indicarse que los reaccio-
nantes pueden estar en fase líquida, una fase de líqui-
do-vapor mixta, o en fase de vapor, cuando se ponen en
10 contacto con el catalizador, obteniéndose los mejores
resultados en la fase de vapor.

Si el catalizador de la presente invención
se emplea en una operación de reformado, el sistema
de reformado comprende una zona de reformado que con-
15 tiene un lecho fijo del tipo de catalizador anterior-
mente caracterizado. Esta zona de reformado puede es-
tar constituida por uno o más dispositivos separados
de reacción, con medios adecuados de calentamiento en-
tre ellos para compensar la naturaleza endotérmica de
20 las reacciones que tienen lugar en cada uno de los le-
chos de catalizador. La corriente de alimentación de
hidrocarburos que se carga en este sistema de reforma-
do comprende fracciones de hidrocarburos que contienen
naftenos y parafinas que hierven en el intervalo de la
25 gasolina. Los materiales de carga preferidos son los

406201



que constan esencialmente de naftenos y parafinas, aunque en algunos casos también puede haber presentes compuestos aromáticos y/o olefinas. Esta clase preferida incluye las gasolinas directas, gasolinas naturales, 5 gasolinas sintéticas y similares. Por otro lado, frecuentemente es ventajoso cargar gasolinas craqueadas térmicamente o catalíticamente, o fracciones de las mismas de superior intervalo de ebullición. También pueden emplearse con ventaja mezclas de gasolinas directas y craqueadas. El material de carga de gasolina puede ser una gasolina de intervalo amplio de ebullición, con un punto inicial de ebullición de desde aproximadamente 10°C a aproximadamente 65,5°C y un punto final de ebullición en el intervalo de desde aproximadamente 15 162,8°C a 218,3°C, o puede ser una fracción escogida de la misma, que generalmente es una fracción de intervalo superior de ebullición denominada comúnmente nafta pesada, por ejemplo, una nafta que hierve en el intervalo de C₇ a 204,4°C. En algunos casos, es también 20 ventajoso introducir hidrocarburos puros o mezclas de hidrocarburos que han sido extraídos de destilados de hidrocarburos, por ejemplo parafinas de cadena recta, que han de ser convertidos en compuestos aromáticos. Se prefiere que estos materiales de carga sean tratados 25 por métodos catalíticos convencionales de pretratamiento

406201

38



to, tales como el refinado hidrogenante, tratamiento de hidrogenación, hidrodeshulfuración, etc, para extraer sustancialmente todos los materiales contaminantes sulfurosos, nitrogeados y que producen agua.

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

25 En una realización de reformado, generalmente se prefiere utilizar el nuevo compuesto catalítico en

406201

30



un medio ambiente sustancialmente exento de agua. Para conseguir esta condición en la zona de reformado es esencial controlar la concentración de agua presente en el material de carga y en la corriente de hidrógeno que se introducen en la zona. Ordinariamente se obtienen los mejores resultados cuando la cantidad total de agua que entra en la zona de conversión procedente de cualquier origen es mantenida en un valor inferior a 50 ppm., y preferiblemente menos de 20 ppm., expresada como peso de agua equivalente en el material de carga. En general, ésto puede conseguirse por medio de un control cuidadoso del agua presente en el material de carga y en la corriente de hidrógeno; el material de carga puede secarse empleando cualquier medio de desecación adecuado conocido en la técnica, tal como un sólido adsorbente convencional que tiene alta selectividad para el agua, por ejemplo alúminosilicatos cristalinos de sodio o calcio, gel de sílice, alúmina activada, tamices moleculares, sulfato de calcio anhidro, sodio de alta área superficial, y adsorbentes similares. De modo similar, el contenido de agua del material de carga puede ajustarse por medio de operaciones adecuadas de destilación en una columna de fraccionamiento o dispositivo similar. Y en algunos casos puede utilizarse una combinación de secado por adsorbente y secado por destila-

406201



5 ción para efectuar una casi completa eliminación del
agua del material de carga. Preferiblemente, el mate-
rial de carga es secado hasta una concentración corres-
pondiente a menos de 20 ppm. de equivalente de H₂O. En
10 general, se prefiere secar la corriente de hidrógeno
que entra en la zona de conversión de hidrocarburos has-
ta una concentración de aproximadamente 10 ppm. en vo-
lumen de agua, o menos. Esto puede conseguirse de mo-
do conveniente poniendo en contacto la corriente de hi-
15 drógeno con un desecante adecuado, como por ejemplo los
mencionados anteriormente.

En la realización de reformado es extraída
una corriente de efluente de la zona de reformado, y
se hace pasar, a través de unos medios de enfriamiento,
15 a una zona de separación, que típicamente se mantiene
a aproximadamente -4°C a 37.7°C, en la que se separa
un gas rico en hidrógeno de un producto líquido de alto
índice de octano, denominado comúnmente reformado. Pre-
feriblemente, al menos una parte de este gas rico en
20 hidrógeno es extraída de la zona de separación y hecha
pasar a través de una zona de adsorción que contiene
un adsorbente selectivo para el agua. La corriente de
hidrógeno resultante, sustancialmente exenta de agua,
es reciclada de nuevo, por medios compresores adecuados,
25 a la zona de reformado. La fase líquida de la zona de



separación es extraída después típicamente, y usualmente es tratada en un sistema de fraccionamiento, para ajustar su concentración de butano, con el fin de controlar la volatilidad del reformado resultante en su intervalo inferior de ebullición.

Las condiciones utilizadas en las numerosas realizaciones de conversión de hidrocarburos de la presente invención son las utilizadas normalmente en la técnica para la reacción particular, o la combinación de reacciones, que ha de llevarse a cabo. Las condiciones de isomerización de compuestos alcohilaromáticos, por ejemplo, incluyen: una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 538°C; una presión de la atmósfera a aproximadamente 105 kg/cm² manométricos; una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburos de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, y una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV), calculada como volumen equivalente de líquido del material de carga puesto en contacto con el catalizador por hora, dividido por el volumen de la zona de conversión que contiene catalizador) de aproximadamente 0'5 h.⁻¹ a 20 h.⁻¹. Las condiciones de deshidrogenación incluyen: una temperatura de aproximadamente 371°C a aproximadamente 676'7°C, una presión de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 10 atmósferas, una LHSV de aproximada-

406201

30



mente 1 a 40 h.⁻¹, y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 1:1 a 20:1. De igual modo, las condiciones típicas de craqueado hidrogenante incluyen: una presión de aproximadamente 35 kg/cm² manométricos a aproximadamente 210 kg/cm² manométricos, una temperatura de aproximadamente 204,4°C a aproximadamente 482°C, una LHSV de aproximadamente 0'1 h.⁻¹ a aproximadamente 10 h.⁻¹, y velocidades de circulación de hidrógeno de aproximadamente 180 litros a 1800 litros en condiciones estándar por litro de material de carga.

En la realización de reformado de la presente invención la presión utilizada se selecciona en el intervalo de aproximadamente 3,5 kg/cm² manométricos a aproximadamente 70 kg/cm² manométricos, siendo la presión preferida de aproximadamente 7 kg/cm² manométricos a aproximadamente 42 kg/cm² manométricos. De hecho, una ventaja particular de la presente invención es que permite una operación estable a presión inferior a las utilizadas hasta ahora con éxito en los llamados sistemas "continuos" de reformado (es decir reformado durante períodos de aproximadamente 5290 a aproximadamente 70.600 litros de material de carga por kilogramo de catalizador, sin regeneración). Es decir, el catalizador de la presente invención permite el fun-

406201

30 73



5 cionamiento de un sistema de reformado continuo a presión inferior (es decir, de 7 a 24,5 kg/cm² manométricos) durante aproximadamente la misma o mayor vida del catalizador antes de su regeneración, como hasta
10 ahora se ha realizado con catalizadores convencionales a presiones superiores (es decir, de 28 a 42 kg/cm² manométricos). Por otro lado, la característica de estabilidad del catalizador de la presente invención permite que en operaciones de reformado efectuadas a presiones de 28 a 42 kg/cm² manométricos se consiga una vida del catalizador sustancialmente más larga antes de su regeneración.

15 De modo similar, la temperatura requerida para el reformado es en general inferior a la necesaria para una operación similar de reformado en que se emplea un catalizador de alta calidad de la técnica anterior. Esta importante y deseable característica de la presente invención es consecuencia de la selectividad del catalizador para las reacciones de mejora
20 del índice de octano, que son inducidas preferiblemente en una operación típica de reformado. Por tanto, la presente invención requiere una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 426,7°C a aproximadamente 593,3°C, y preferiblemente de aproximadamente
25 482°C a aproximadamente 565,5°C. Como es sabido por los

25.8.72

406201



expertos en la técnica del reformado continuo, la selección inicial de la temperatura en este amplio intervalo se hace fundamentalmente en función del índice de octano deseado en el producto de reformado, considerando las características del material de carga y del catalizador. Usualmente, la temperatura es aumentada lentamente después durante la operación, para compensar la inevitable desactivación que tiene lugar, para proporcionar un producto de índice de octano constante. Por tanto, una característica de la presente invención es que la velocidad a la que se aumenta la temperatura para mantener un producto de índice de octano constante es sustancialmente inferior para el catalizador de la presente invención que para un catalizador de reformado de alta calidad fabricado exactamente de la misma manera que el de la presente invención, pero sin inclusión del componente de estaño. Para el catalizador de la presente invención, además, la pérdida de producción de C_5^+ para un aumento dado de temperatura es sustancialmente menor que para un catalizador de reformado de alta calidad de la técnica anterior. Además, la producción de hidrógeno es sustancialmente mayor.

En la realización de reformado de la presente invención se utiliza también, corrientemente, sufi-

406201



ciento hidrógeno para suministrar una proporción de aproximadamente 2'0 a aproximadamente 20 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo que entra en la zona de reformado, obteniéndose excelentes resultados empleando de aproximadamente 7 a aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo. Igualmente, la velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) empleada en el reformado se selecciona en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 h.⁻¹, siendo preferido un valor en el intervalo de aproximadamente 1'0 a aproximadamente 5'0 h.⁻¹. En realidad, una característica de la presente invención es que, para el mismo grado de severidad, permite efectuar operaciones a mayor LHSV que la que normalmente puede conseguirse con estabilidad en un procedimiento de reformado continuo con un catalizador de reformado de alta calidad de la técnica anterior. Esta última característica es de enorme importancia económica, porque permite que un procedimiento de reformado continuo se efectúe a igual nivel de producción con menos reserva de catalizador que la utilizada hasta ahora con catalizadores de reformado convencionales, sin sacrificio alguno de la vida del catalizador hasta su regeneración.

25

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar

25.8.72

406201

30 AG



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

EJEMPLO I

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

Fué preparado un material de soporte de alúmina, que constaba de esferas de 1,6 mm., de la manera siguiente: formando un sol de cloruro de hidroxil alúmina disolviendo gránulos de aluminio sustancialmente
15 puro en una disolución de ácido clorhídrico, añadiendo hexametilentetramina al sol resultante, gelificando la disolución resultante haciéndola gotear en un baño de aceite para formar partículas esféricas de un hidrogel de aluminio, envejeciendo y lavando las partículas
20 resultantes, y finalmente secando y calcinando las partículas envejecidas y lavadas, para formar partículas esféricas de alúmina gamma que contienen aproximadamente 0,3% en peso de cloro combinado. En lo que respecta a este método de preparar el material de soporte
25



406201

preferido, se dan detalles adicionales en la Patente de los EE.UU. N° 2.620.314.

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

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

EJEMPLO II

En este ejemplo se ilustra un método alterna-

406201 SO AG



tivo para preparar el compuesto catalítico preferido de la presente invención.

5 Se preparó un sol de cloruro de hidroxil alú-
mina disolviendo gránulos de aluminio sustancialmente
puro en una disolución de ácido clorhídrico. En este
sol se disolvió después una cantidad de cloruro están-
nico calculada para dar un catalizador final que con-
tenía 0,5% en peso de estaño. Después se añadió hexame-
tilentetramina a la mezcla resultante, para formar una
10 disolución de goteo que después fué gelificada hacién-
dola gotear en un baño de aceite, de manera escogida
para formar partículas esféricas de un hidrogel de alu-
minio, con un diámetro medio de aproximadamente 1,6
mm. Las partículas de hidrogel esféricas resultantes
15 fueron después envejecidas y lavadas en una disolución
amoniacal, y después secadas y calcinadas para formar
partículas de alúmina gamma que contenían 0,3% en peso
de cloro combinado y aproximadamente 0,5% en peso de
estaño. En lo que se refiere a la sistemática de este
20 método de preparación del material de soporte se dan
detalles adicionales en la Patente de los EE.UU. N^o
2.620.314.

Las partículas resultantes comprendían una
combinación íntima de óxido de estaño con alúmina.
25 Fueron impregnadas después con una disolución acuosa

406201



30 872

que contenía ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno en cantidades suficientes para dar un compuesto final que contenía aproximadamente 0,75% en peso de platino. Después, las esferas impregnadas fueron secadas a una temperatura de aproximadamente 149°C durante aproximadamente 1 hora, y calcinadas en una atmósfera de aire a una temperatura de aproximadamente 524°C durante aproximadamente 1 hora. Después, las esferas calcinadas resultantes fueron puestas en contacto con una corriente de aire que contenía H₂O y ClH en una relación molar de aproximadamente 40:1 durante aproximadamente 4 horas, y a aproximadamente 524°C.

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

25.8.72

406201

30 A



aproximadamente 10:1, en condiciones sustancialmente idénticas a las empleadas durante la operación de pre-reducción.

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

20

EJEMPLO III

25

Para comparar los nuevos compuestos catalíticos de la invención con los de la técnica anterior de una manera prevista para poner de manifiesto los efectos beneficiosos del componente de estaño, se hizo un

406201

30 23



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

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

406201

30 A



que este ensayo es efectuado en condiciones de ausencia sustancial de agua, siendo la única fuente importante de agua las 5,9 ppm en peso presentes en el material de carga.

5

TABLA I. ANALISIS DE NAFTA PESADA DE KUWAIT

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

20

Este ensayo fué ideado específicamente para determinar, en un período muy corto de tiempo, si el catalizador que se está evaluando tiene características superiores para el procedimiento de reformado. Consta de seis períodos que comprende un período de preparación de seis horas seguido de un período de ensayo de diez

25

25.8.72



406201

horas efectuado a temperatura constante, tiempo durante el cual se recoge un producto reformado de C_5+ . Fue llevado a cabo en una instalación de reformado a escala de laboratorio, que comprendía un dispositivo de reacción que contenía el catalizador, la zona de separación de hidrógeno, una columna desbutanizadora, medios adecuados de calentamiento, bombeo y condensación, etc.

En esta instalación, una corriente de reciclaje de hidrógeno y el material de alimentación se mezclan y se calientan hasta la temperatura de conversión deseada. La mezcla resultante se hace entrar después en circulación descendente a un dispositivo de reacción que contiene el catalizador en forma de lecho fijo. Después es descargada una corriente de efluente de la parte inferior del dispositivo de reacción, enfriada hasta aproximadamente $12,8^{\circ}C$, e introducida en una zona de separación, en la que se separa una fase gaseosa rica en hidrógeno de una fase líquida. Una parte de la fase gaseosa se hace pasar continuamente a través de un depurador de sodio de elevada área superficial, y la corriente de hidrógeno resultante, sustancialmente exenta de agua, es reciclada al dispositivo de reacción para suministrar hidrógeno para la reacción, y el exceso con respecto al necesario para la presión de la

25.8.72

406201

30



5 instalación es recuperado en forma de gas del separador en exceso. Además, la fase líquida procedente de la zona de separación es extraída de la misma y llevada a la columna desbutanizadora, en la que las fracciones ligeras se extraen como cabezas en forma de gas de desbutanizador, y se recupera como colas una corriente de reformado de C_5^+ .

10 Las condiciones empleadas en este ensayo son: una temperatura constante de aproximadamente $516,7^{\circ}C$ para los tres primeros períodos, y después una temperatura constante de aproximadamente $535,6^{\circ}C$ para los tres últimos períodos, una velocidad espacial horaria de líquido de 3,0, una presión de salida del dispositivo de reacción de 7 kg/cm^2 manométricos, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo que

15 entra en el dispositivo de reacción de 10:1.

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

25 Los resultados de ensayos independientes

25.8.72

406201

30 AGO.



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

10 TABLA II- RESULTADOS DE ENSAYOS ACELERADOS DE REFORMADO
CON LOS CATALIZADORES A, B, C y D

| Perío- do N ^o | T, °C | C ₅ ⁺ , % en vol. | Gas del se- parador, LCE/l | Gas del des- butanizador LCE/l | Indice de octa- no, F-1 neto |
|---|-------|--|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| <u>Catalizador A</u> -- 0,75% en peso Pt, 0,5 % en peso Sn, y 0,85 % en peso Cl | | | | | |
| 1 | 516,7 | -- | 267,3 | 13 | 95,6 |
| 2 | 516,7 | 84,2 | 259 | 11,2 | 94,6 |
| 3 | 516,7 | -- | 258 | 11,2 | 94,5 |
| 4 | 535,6 | -- | 300,4 | 13 | 99,2 |
| 5 | 535,6 | 81,0 | 295 | 12,6 | 98,6 |
| 6 | 535,6 | -- | 287,5 | 12,4 | 98,2 |
| <u>Catalizador C</u> -- 0,75% en peso Pt, y 0,85 % en peso Cl | | | | | |
| 1 | 524 | 79,9 | 241,5 | 16,2 | 95,6 |
| 2 | 520,6 | -- | 225,7 | 13,2 | 92,5 |
| 3 | 521 | 84,9 | 221,2 | 12,4 | 90,8 |

25.8.72

- 48 -



406201

(continuación Tabla II)

| Perio- do N° | T, °C | C ₅ + % en vól. | Gas del se- parador, LCE/l | Gas del des- nutanizador LCE/l | Indice de octa- no, F-1 neto |
|--|-------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 4 | 540 | -- | 251,6 | 13,8 | 95,9 |
| 5 | 540,5 | 81,5 | 248 | 14,0 | 95,5 |
| 6 | 540,5 | 80,7 | 250,2 | 14,6 | 94,9 |
| <u>Catalizador B</u> -- 0,75 % en peso Pt, 0,5% en peso Sn, 0,85% en peso Cl, y 0,1 % en peso S | | | | | |
| 1 | 516,7 | -- | 264,6 | 13,5 | 96,6 |
| 2 | 516,7 | 84,1 | 259,4 | 11,9 | 95,5 |
| 3 | 516,7 | -- | 250,7 | 11,5 | 94,7 |
| 4 | 535,6 | -- | 287,5 | 12,8 | 98,7 |
| 5 | 535,6 | 81,3 | 282,4 | 12,6 | 98,0 |
| 6 | 535,6 | -- | 277,6 | 12,6 | 98,0 |
| <u>Catalizador D</u> -- 0,75% en peso Pt, 0,85% en peso Cl y 0,1% en peso S | | | | | |
| 1 | 516,7 | 83,0 | 240,8 | 12,4 | 93,6 |
| 2 | 516,7 | -- | 234,2 | 12,4 | 92,7 |
| 3 | 516,7 | 84,0 | 226,4 | 13 | 92,0 |
| 4 | 535,6 | 79,4 | 254,5 | 16,2 | 96,3 |
| 5 | 535,6 | -- | 244,6 | 16,2 | 95,3 |
| 6 | 535,6 | 80,4 | 239,4 | 16,4 | 94,5 |

Recordando que los catalizadores A y B son los catalizadores activados y que los catalizadores C y D son los catalizadores de control, de los datos presentados en la Tabla II se deduce evidentemente que los

25

25.8.72

406201

30 A



5 catalizadores de la presente invención son netamente superiores a los catalizadores de control, tanto en actividad como en selectividad. Como se indicó anteriormente en la Memoria, una buena medida de la actividad de un catalizador de reformado es el índice de octano del reformado producido en las mismas condiciones; teniendo ésto en cuenta, los catalizadores A y B eran más activos que los catalizadores C y D en ambas condiciones de temperatura. Sin embargo, la actividad es sólo la mitad de la cuestión; la actividad ha de ir emparejada con la selectividad para manifestar una superioridad. La selectividad se mide directamente por referencia a la producción de C_5+ , e indirectamente por referencia a la producción de gas del separador, 10 que es aproximadamente proporcional a la producción neta de hidrógeno, que a su vez es un producto de la reacción preferida de mejora del índice de octano, y por referencia a la producción de gas del desbutanizador, que es una medida aproximada del craqueado hidrogenante no deseado, y ha de minimizarse en el caso de un catalizador altamente selectivo. Observando de nuevo los datos presentados en la Tabla II, y empleando estos criterios de selectividad, es evidente que los catalizadores A y B son más selectivos que los catalizadores C y D. 25

25.8.72

406201

30



5 Por lo tanto, es evidente que el estaño es un activador eficiente y eficaz de un catalizador de reformado que contiene platino, y que los compuestos catalíticos de la presente invención son más activos y selectivos que los catalizadores de reformado de alta calidad de la técnica anterior.

EJEMPLO IV

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

15 El ensayo constaba de seis períodos de 24 horas, con un período de preparación de 12 horas seguido de un ensayo de 12 horas. Las características del material de alimentación empleado se dan en la Tabla I. Las condiciones empleadas fueron: una presión de salida del dispositivo de reacción de 7 kg/cm^2 manométricos, una velocidad espacial horaria de líquido de $1,5 \text{ h.}^{-1}$, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 10:1, 20 y una temperatura de entrada que fué ajustada continua-

406201

30 AGO



mente durante todo el ensayo para mantener un índice de octano previsto de C_5^+ , F-1 neto, de 102. Ha de indicarse que son condiciones excepcionalmente severas.

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

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

10 TABLA III - RESULTADOS DEL ENSAYO DE ESTABILIDAD EN CONDICIONES ALTAMENTE SEVERAS CON LOS CATALIZADORES B y D

| Perio- do N° | T, °C. | C_5^+ % en vol. | Gas del sepa- rador, LCE/l | Gas del desbu- tanizador, LCE/l |
|-----------------|--------|----------------------|-------------------------------|------------------------------------|
|-----------------|--------|----------------------|-------------------------------|------------------------------------|

15 Catalizador B -- 0,75% en peso Pt, 0,5% en peso Sn, 0,85% en peso Cl y 0,1% en peso S.

| | | | | |
|------|-------|------|-------|------|
| 1 | 519,5 | 74,9 | 317,5 | 13,8 |
| 2 | 527,2 | -- | 329,4 | 14 |
| 3 | 532,2 | 74,9 | 322,7 | 14,2 |
| 4 | 535,6 | 74,4 | 318,2 | 14,8 |
| 20 5 | -- | -- | -- | -- |
| 6 | 541 | 72,6 | 313 | 15,6 |

Catalizador D -- 0,75% en peso Pt, 0,85% en peso Cl, y 0,1% en peso S

| | | | | |
|------|-----|------|-------|------|
| 1 | 525 | 69,4 | 327,4 | 19,4 |
| 25 2 | 534 | 69,9 | 322 | 19,2 |

25.8.72

406201

30



(continuación tabla III)

| Perio- do N° | T, °C | C ₅₊ % en vol. | Gas del sepa- rador, LCE/l | Gas del desbu- tanizador, LCE/l |
|-----------------|-------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 3 | 549,4 | 69,8 | 315,2 | 20,2 |
| 4 | 562,2 | 62,5 | 309,8 | 27,4 |
| 5 | 594,4 | -- | -- | -- |
| 6 | -- | -- | -- | -- |

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

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 17 de Marzo de 1.969, bajo el Número 807.910, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25
25.8.72

406201



5

- REIVINDICACIONES -

10

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 método de fabricar un catalizador, que comprende: (a) preparar un sol de alúmina disolviendo aluminio en una solución de ácido clorhídrico; (b) disolver un compuesto de estaño en dicho sol; (c) efectuar la gelificación del sol que contiene estaño; y (d) lavar, secar y calcinar el producto de tipo gel.

20

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque se impregnan el producto calcinado con una solución acuosa que contiene ácido cloroplataínico en una cantidad que comunica al compuesto final un contenido de platino dentro del margen de 0'01 a 1'0% en peso.

25

25.8.72





406201

5 3.- Un método según la reivindicación 1 ó la 2, caracterizado porque se utiliza el compuesto de estaño en una cantidad que comunica al compuesto final un contenido de estaño dentro del margen de 0'01 a 5% en peso.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de estaño es cloruro estánnico.

10 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque está presente cloro en una cantidad que produce un compuesto final que contiene 0'01 a 1'5% en peso de cloruro.

15 6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el compuesto, después de su impregnación con ácido cloroplático es secado y calcinado, luego es puesto en contacto con una corriente de aire que contiene H_2O y HCl y, finalmente, es sometido a contacto, mientras está todavía caliente, con una corriente de hidrógeno.

20

25 7.- Un método según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto resultante tratado con hidrógeno es puesto en contacto con una mezcla gaseosa sustancialmente seca de H_2 y H_2S en condiciones sustancialmente iguales a las del tratamiento con



406201

hidrógeno.

8.- Un método de fabricar un catalizador.

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

5

Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 AGO. 1972

P.A.

Abelardo Elizaburo
Por Elzaburo

25.8.72/RTA.-

