

409549



Fc 21-7-75

Int. Cl.²: B01J//C10G

N° 409.549.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATA
LYSE.

RESIDENCIA: 1 et 4 avenue de BOIS-PREAU.-92502-RUEIL-

MALMAISON.- FRANCIA.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE REFORMA EN PRESENCIA

DE UN CATALIZADOR.-

Prioridad: Patente francesa n.º 71 44 781 del 13.12.71.

409549

- 2 -

16



1 Esta invención se refiere a un nuevo catalizador que contiene (a) alúmina, (b) platino, (c) iridio y (d) un metal seleccionado entre el grupo formado por escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, torio y germanio.

5 La invención se refiere igualmente a la utilización de este catalizador en las reacciones de conversión de hidrocarburos y principalmente en una reacción de reformado.

10 Desde hace tiempo se conocen los catalizadores que contienen platino depositado sobre alúmina. Pero a pesar de los numerosos perfeccionamientos aportados después a estos catalizadores, por ejemplo por incorporación de aditivos como wolframio, molibdeno, iridio, rodio, etc., todavía en la actualidad se trata de buscar nuevos catalizadores a base de platino que, por una parte, den rendimientos todavía mejores que los obtenidos hasta la fecha y que, por otra parte, posean igualmente una duración útil más prolongada que la de los catalizadores conocidos. Además, se trata de mejorar las propiedades mecánicas de estos catalizadores; en efecto, estos catalizadores son utilizados habitualmente en lecho fijo o móvil, en forma de aglomerados, por ejemplo bolas o extruídos, de tamaño apreciable con objeto de dejar un paso relativamente fácil a los reactivos gaseosos. El desgaste de estos catalizadores se traduce en la formación de granos mucho más finos que obstruyen progresivamente el espacio libre y obligan a aumentar la presión de entrada de los reactivos o incluso a interrumpir la operación.

25 Precisamente ahora se ha descubierto que se obtienen, principalmente en las reacciones de reformado, unos rendimientos especialmente elevados utilizando un catalizador a base de alúmina que contiene conjuntamente platino y uno de

30



409549

1 los metales seleccionados entre el grupo formado por escan-
dio, itrio, titanio, circonio, hafnio, torio y germanio; pe-
ro igualmente y sobre todo se ha descubierto que este tipo
de catalizador así definido posee una duración útil mayor
5 incorporando al sistema metálico un tercer elemento metáli-
co: el iridio. Los rendimientos se mantienen así durante lar-
gos periodos.

El catalizador de la invención contiene, por lo tan-
to: (a) un soporte constituido por alúmina, (b) platino,
10 (c) iridio, (d) un metal seleccionado en el grupo formado
por escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, torio y ger-
manio y (e) eventualmente un halógeno, por ejemplo cloro o
flúor.

El catalizador de la invención contiene preferente-
mente, en peso con respecto al soporte del catalizador, de
15 0,005 a 1 % y más especialmente de 0,05 a 0,8 % de platino,
de 0,005 a 1 % y más especialmente de 0,01 a 0,09 % de iri-
dio y de 0,005 a 5 % y más especialmente de 0,05 a 3 % de
uno de los metales del grupo (d) enumerados más arriba (es-
candio, itrio, titanio, circonio, hafnio, torio y germanio).

Eventualmente, el catalizador contiene igualmente de
20 0,1 a 10 % y preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, respecto
al soporte del catalizador, de un halógeno, por ejemplo clo-
ro o flúor.

El catalizador puede ser preparado por los métodos
25 clásicos consistentes en impregnar el soporte con soluciones
de los compuestos de los metales que se desea introducir.
Se utiliza una solución común de estos metales o soluciones
distintas para cada metal. Cuando se utilizan varias solu-
ciones, se puede proceder a secados y/o calcinaciones inter-
30



409549

1 medias. Habitualmente se termina por una calcinación, por ejemplo entre unos 500 y 1000°C, de preferencia en presencia de oxígeno libre, por ejemplo efectuando un barrido con aire.

5 Como ejemplos de compuestos de los metales del grupo (d) podemos mencionar por ejemplo los nitratos, cloruros, bromuros, fluoruros, sulfatos o acetatos de estos metales o también cualquier otra sal de estos metales soluble en agua o en ácido clorhídrico (por ejemplo cloroplatinato).

10 El platino puede ser utilizado bajo una cualquiera de las formas conocidas, por ejemplo ácido hexacloroplatínico, cloroplatinato amónico, sulfuro, sulfato o cloruro de platino. El iridio puede ser utilizado bajo una forma conocida cualquiera, por ejemplo en forma de cloruro, bromuro, sulfato o sulfuro o también bajo forma, por ejemplo, de ácido hexacloroirídico o de ácido hexabromoirídico o hexafluorirídico.

15 El halógeno puede proceder de uno de los haluros anteriores o ser introducido en forma de ácido clorhídrico o de ácido fluorhídrico, de cloruro de amonio, de fluoruro de amonio, de cloro gaseoso o de un haluro de hidrocarburo, por ejemplo CCl_4 , $CHCl_3$ o CH_3Cl .

20 Un primer método de preparación consiste, por ejemplo, en impregnar el soporte con una solución acuosa de nitrato u otro compuesto del metal del grupo (d) seleccionado, secar a alrededor de 120°C y calcinar al aire durante algunas horas, a una temperatura comprendida entre 500 y 1000°C y preferiblemente alrededor de 700°C; a continuación sigue una segunda impregnación mediante una solución que contiene platino e iridio (por ejemplo mediante una solución de ácido hexacloroplatínico y ácido hexacloroirídico).

30



1 Otro método consiste, por ejemplo, en impregnar el soporte con una solución que contiene a la vez:

1) platino (ácido hexacloroplatínico, por ejemplo)

2) iridio (ácido hexacloroirídico, por ejemplo)

5 3) el metal seleccionado del grupo (d) (por ejemplo, un cloruro, bromuro, fluoruro, sulfato o acetato del metal seleccionado o también cualquier otra sal de dicho metal soluble en agua o en ácido clorhídrico (por ejemplo, cloroplatinato)) y

10 4) eventualmente, cloro o flúor.

Otro método más consiste en introducir los elementos metálicos efectuando tantas impregnaciones sucesivas como elementos metálicos haya en el catalizador; por ejemplo, se introduce primero el iridio mediante una solución que lo con-
15 tenga, seguido o no de secado y calcinación,

- después el platino mediante una solución que lo contenga, seguido o no de secado y calcinación

- y finalmente el metal del grupo (d), yendo seguida esta última impregnación de secado y calcinación a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 500 y 1000°C aproximadamente.
20

Debe entenderse que el orden de las impregnaciones dado anteriormente no es obligatorio y puede ser diferente.

Las alúminas porosas utilizadas para la fabricación del catalizador de la invención son muy conocidas y, por lo tanto, no hay necesidad de describirlas aquí.
25

Los catalizadores así obtenidos pueden ser utilizados en las numerosas reacciones conocidas de conversión de hidrocarburos para las cuales se ha propuesto anteriormente la utilización de catalizadores de platino. Mencionaremos en
30

409549

- 6 -



1 particular el reformado, la deshidrogenación, la aromatiza-
ción, la deshidrociclación, la isomerización y el hidrocra-
queo. Estas reacciones son habitualmente efectuadas en el
intervalo general de temperatura de 300 a 600°C. En lo que
5 se refiere más especialmente a las reacciones de reformado,
estas son generalmente efectuadas a una temperatura compren-
dida aproximadamente entre 450 y 580°C, bajo una presión com-
prendida entre 5 y 20 kg/cm², estando comprendida la veloci-
dad horaria de reacción entre 0,5 y 10 volúmenes de carga
10 líquida (nafta destilando entre 60 y 220°C aproximadamente)
por volumen de catalizador.

Los ejemplos dados a continuación ilustran la inven-
ción sin limitarla sin embargo.

EJEMPLO 1

15 Se propone tratar una nafta con las características
siguientes:

Destilación A.S.T.M.	80 - 160°C
Composición: hidrocarburos aromáticos	7 % en peso
hidrocarburos nafténicos	27 % en peso
hidrocarburos parafínicos	66 % en peso
20 Índice de octano "clear research" (teórico)	alrededor de 37
Peso molecular medio	110
Densidad a 20°C	0,782

25 Esta nafta pasa con el hidrógeno reciclado sobre di-
ferentes catalizadores A-G a base de alúmina, cuya compo-
sición en elementos metálicos está dada en la Tabla I. Los
catalizadores A-G tienen una superficie específica de 230
m²/g, un volumen poroso de 54 cm³/g y un contenido en cloro
del 1 %.

30 Los catalizadores han sido preparados con una alúmina

409549



1 cuya superficie es de 240 m²/g y su volumen poroso de 59 cm³/g.

El catalizador A ha sido preparado agregando a 100 g de alúmina 100 cm³ de una solución acuosa que contiene:

- 5
- 3,37 g de nitrato de escandio (Sc(NO₃)₃.H₂O)
 - 2,24 g de HCl concentrado (d = 1,19)
 - 8 g de solución acuosa de ácido cloroplatínico al 2,5 % en peso de Pt,
 - 2,18 g de solución de ácido cloroirídico al 2,3 % en peso de Ir y
 - 10 - 5,2 cm³ de monoetanolamina al 20 % (esta solución tiene un pH de 4,2).

Se deja en contacto durante 5 horas, se escurre y se seca durante 1 hora a 100°C y después se calcina durante 15 4 horas a 530°C en aire seco (secado por alúmina activada). Después se reduce bajo corriente de hidrógeno seco (alúmina activada) durante 2 horas a 450°C. El catalizador obtenido contiene en peso, respecto al soporte del catalizador:

- 20
- 0,20 % de platino
 - 0,05 % de iridio
 - 0,50 % de escandio
 - 1,18 % de cloro

Los otros catalizadores B a G son preparados por métodos similares y, por lo tanto, nos parece inútil describir 25 los con más detalle aquí.

Se opera de forma que se obtenga un índice de octano clear igual a 96,2.

Las condiciones experimentales son las siguientes:

30

Presión	20 barías
Relación H ₂ /hidrocarburos (moles)	5
Peso de nafta/peso de catalizador/hora	3



409549

1 La temperatura de entrada en el reactor es igual a 490°C ± 1°C (es suficiente elevarla después progresivamente hasta 530°C para mantener constante el índice de octano).

5 En la Tabla I se dan, para los catalizadores A-G utilizados, el rendimiento en C₅⁺ y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado cuando se ha obtenido el índice de octano buscado.

TABLA I

	Catalizador, % en peso			Rendimiento % C ₅ ⁺ (en peso)	Gas reciclado % H ₂ (en moles)	
	% Pt	% Ir	% metal (d)			
10	A	0,2	0,05	0,5% escandio	82,3	82,6
	B	0,2	0,05	0,5 -itrio	82,5	82,8
	C	0,2	0,05	0,5 titanio	82,2	82,3
	D	0,2	0,05	0,5 circonio	82,4	82,3
15	E	0,2	0,05	0,5 hafnio	82,3	82,2
	F	0,2	0,05	0,5 torio	82,0	82,1
	G	0,2	0,05	0,5 germanio	81,8	82,0

EJEMPLO 1 A

20 Este ejemplo se da a título comparativo y no entra en el marco de esta invención. Se repite el Ejemplo 1 utilizando un catalizador que contiene 0,25 % de platino (un solo elemento metálico) y un catalizador que contiene 0,20 % de platino y 0,05 % de iridio. Cada uno de estos dos catalizadores contiene 1,18 % de cloro.

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

30 Se puede comprobar que utilizando un catalizador que no contiene nada más que platino, o incluso utilizando un



1 catalizador que solo contiene platino e iridio, los rendimientos obtenidos son netamente peores que los obtenidos en la Tabla I con los catalizadores A-G.

TABLA I A

5 Catalizador	Rendimiento C_5^+ (en peso)	Gas reciclado % H_2 (en moles)
0,25 % Pt	81,8	81,6
0,20 % Pt, 0,05 % Ir	81,9	81,8

EJEMPLO 2

10 Se repite el Ejemplo 1 utilizando los catalizadores A'-G' y A''-G'' idénticos a los catalizadores A-G, con la única diferencia de que cada uno de los catalizadores A'-G' contiene 0,004 % del metal del grupo (d) y que cada uno de los catalizadores A''-G'' contiene 0,08 % del metal del grupo (d).
 15 Todos los catalizadores contienen 1,18 % de cloro. Con los catalizadores A'-G', en todos los casos, se obtienen prácticamente los mismos resultados que con el catalizador de la Tabla I A conteniendo 0,20 % de platino y 0,05 % de iridio. Los resultados obtenidos con los catalizadores A''-G'' están
 20 indicados en la Tabla II. Son prácticamente idénticos a los obtenidos en la Tabla I.

EJEMPLO 3

25 Se repite el Ejemplo 1 utilizando los catalizadores A₁-G₁ que no contienen iridio. Las otras características de los catalizadores A₁-G₁ son las de los catalizadores A-G utilizados en el Ejemplo 1. Solo varían ligeramente las composiciones en elementos metálicos para que los contenidos totales en elementos metálicos sean idénticos en los catalizadores A₁-G₁ y los catalizadores A-G. Estos catalizadores
 30 contienen cada uno de ellos 1,18 % de cloro.

409549



1 El rendimiento en C_5^+ y el porcentaje de hidrógeno con-
tenido en el gas reciclado cuando se ha obtenido el número
de octano buscado (96,2) se encuentran en la Tabla III.

TABLA II

5

	Catalizador, % en peso			Rendimiento $\% C_5^+$ (en peso)	Gas reciclado $\% H_2$ (en moles)
	$\% Pt$	$\% Ir$	$\% metal (d)$		
A"	0,2	0,05	0,08% escandio	82,2	82,5
B"	0,2	0,05	0,08% itrio	82,4	82,7
C"	0,2	0,05	0,08% titanio	82,2	82,2
10 D"	0,2	0,05	0,08% circonio	82,4	82,2
E"	0,2	0,05	0,08% hafnio	82,2	82,2
F"	0,2	0,05	0,08% torio	82,0	82,0
G"	0,2	0,05	0,08% germanio	81,6	81,9

TABLA III

15

	Catalizador, % en peso		Rendimiento $\% C_5^+$ (en peso)	Gas reciclado $\% H_2$ (en moles)
	$\% Pt$	$\% metal (d)$		
A ₁	0,25	0,5% escandio	82,2	82,5
B ₁	0,25	0,5% itrio	82,4	82,7
C ₁	0,25	0,5% titanio	82,2	82,2
20 D ₁	0,25	0,5% circonio	82,2	82,2
E ₁	0,25	0,5% hafnio	82,2	82,1
F ₁	0,25	0,5% torio	82,0	82,0
G ₁	0,25	0,5% germanio	81,6	81,8

25 Por lo tanto, utilizando los catalizadores A₁-G₁, se
obtienen resultados solamente poco inferiores e incluso a
veces iguales a los obtenidos utilizando respectivamente los
catalizadores A-G. Pero el interés de los catalizadores de
la invención reside sobre todo en su duración útil claramen-
te aumentada en relación con la de los catalizadores utili-

30



1 zados hasta la fecha.

Así, la Tabla IV del Ejemplo 3 indica que, a media prueba, utilizando respectivamente los catalizadores A₁-G₁, el rendimiento en C₅⁺ y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado, son respectivamente inferiores al rendimiento en C₅⁺ y al porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado obtenido utilizando los catalizadores A-G.

(El tiempo de media prueba es variable según el catalizador utilizado y es tanto mayor cuanto más estable es el catalizador; es, con algunas horas de aproximación, alrededor de 560 horas para los catalizadores A-G pero solamente de unas 370 horas para los catalizadores A₁-G₁. A título indicativo, el tiempo de media prueba, utilizando un catalizador conteniendo 0,2 % de platino y 0,05 % de iridio, es de unas 400 horas).

TABLA IV

	Catalizador, (% en peso)			Rendimiento % C ₅ ⁺ media prueba, (en peso)	Gas reciclado % H ₂ media prueba (en moles)
	% Pt	% Ir	% metal (d)		
A	0,2	0,05	0,5 escandio	82,1	82,5
A ₁	0,25	-	0,5 escandio	81,4	81,9
20 B	0,2	0,05	0,5 itrio	82,4	82,7
B ₁	0,25	-	0,5 itrio	81,8	82,1
C	0,2	0,05	0,5 titanio	82	82,5
C ₁	0,25	-	0,5 titanio	81,5	81,3
D	0,2	0,05	0,5 circonio	82,2	81,9
25 D ₁	0,25	-	0,5 circonio	81,6	81,3
E	0,2	0,05	0,5 hafnio	82,1	82,2
E ₁	0,25	-	0,5 hafnio	81,5	81,5
F	0,2	0,05	0,5 torio	81,9	82
F ₁	0,25	-	0,5 torio	81,5	81,4
G	0,2	0,05	0,5 germanio	81,6	81,4
30 G ₁	0,25	-	0,5 germanio	80,6	80,2

409549

- 12 -



1 Aunque los catalizadores A_1-G_1 y $A''-G''$ no sean perfec-
tamente comparables entre sí ya que los catalizadores A_1-G_1
no presentan los mismos contenidos totales en elementos me-
tálicos que los catalizadores $A''-G''$, se observará que uti-
lizando los catalizadores según la invención $A''-G''$ contien
5 do 0,2 % de platino, 0,05 % de iridio y cantidades relati-
vamente pequeñas de un metal del grupo (d), se obtienen en
la Tabla II unos resultados sensiblemente iguales a los ob-
tenidos en la Tabla III utilizando los catalizadores A_1-G_1 ,
10 no pertenecientes a la invención, conteniendo 0,25 % de pla-
tino y un metal del grupo (d) (0,5 %) pero sin iridio. Pero
como ya se ha indicado anteriormente, el interés de los ca-
talizadores de la invención reside sobre todo en su duración
útil muy apreciable. Así, comparando por una parte, en la
15 Tabla IV, los resultados obtenidos a media prueba con los
catalizadores A_1-G_1 y, por otra parte, en la Tabla V, los
resultados obtenidos a media prueba con los catalizadores
 $A''-G''$, se observa muy claramente que los rendimientos en
 C_2^+ y los porcentajes de hidrógeno contenido en el gas re-
20 ciclado son netamente superiores utilizando los catalizado-
res $A''-G''$, demostrando así la superioridad de los cataliza-
dores como $A''-G''$ sobre los catalizadores como A_1-G_1 . Además,
los tiempos de media prueba utilizando los catalizadores
 $A''-G''$ que, con algunas horas de aproximación, son de 540 ho-
25 ras, son muy superiores a los observados con los cataliza-
dores A_1-G_1 que, recordémoslo, son alrededor de 370 horas.

30

409549



1

TABLA V

	<u>Catalizador, % en peso</u>				<u>Rendimiento %</u>	<u>Gas reciclado %</u>
	<u>% Pt</u>	<u>% Ir</u>	<u>% metal</u>	<u>(d)</u>	<u>C₅⁺ media prue</u>	<u>H₂ media prueba</u>
					<u>ba, (en peso)</u>	<u>(en moles)</u>
A"	0,2	0,05	0,08	escandio	81,9	82,3
5 B"	0,2	0,05	0,08	itrio	82,1	82,5
C"	0,2	0,05	0,08	titanio	81,7	82,0
D"	0,2	0,05	0,08	circonio	82,0	81,6
E"	0,2	0,05	0,08	hafnio	81,9	82,0
F"	0,2	0,05	0,08	torio	81,7	81,8
10 G"	0,2	0,05	0,08	germanio	81,3	81,1

EJEMPLO 4

15 La producción de una gasolina de índice de octano muy alto obliga a operar en condiciones muy severas que soportaban difícilmente los catalizadores utilizados hasta la fecha. Sin embargo, este ejemplo demuestra que es perfectamente posible utilizar los catalizadores de la invención, incluso en condiciones especialmente severas, para obtener una gasolina de índice de octano muy alto.

20 Se trata la carga del Ejemplo 1 para producir una gasolina con un índice de octano clear igual a 103. Se utilizan los catalizadores A, B, C, D, E, F y G. Las condiciones experimentales son las siguientes:

25 Presión	10 barías
Temperatura	530°C
Relación H ₂ /hidrocarburos (moles)	8
Peso de nafta/peso de catalizador/hora	1,65

30 La Tabla VI indica, al cabo de 200 horas, el rendimiento obtenido en C₅⁺ y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado. A título comparativo, operando en las

409549

- 14 -



1 mismas condiciones con un catalizador que contiene 0,2 % de platino y 0,05 % de iridio, el rendimiento en C_5^+ es (en peso) igual a 75,1 y el porcentaje de hidrógeno (en moles) es igual a 74,8.

5

TABLA VI

<u>Catalizador</u>	<u>Rendimiento, % C_5^+ (en peso)</u>	<u>Gas reciclado, % H_2 (en moles)</u>
A	79,3	78,5
B	79,5	78,9
10 C	79,6	79,3
D	78,6	78,3
E	79,3	79,3
F	78,2	78,0
15 G	77,8	77,7

10

15

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

REIVINDICACIONES

20

1. Un procedimiento de reforma en presencia de un catalizador que incluye (a) un soporte constituido por alúmina, (b) platino, (c) iridio y (d) un metal seleccionado entre el grupo formado por escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, torio y germanio, conteniendo el catalizador, en peso con respecto al soporte del mismo, de 0,005 a 1 % de platino de 0,005 a 1 % de iridio y de 0,005 a 5 % de uno de los metales del grupo (d) enumerados anteriormente;

25

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el contenido total en metal del grupo (d), calculado en peso respecto al soporte del catalizador, está comprendido entre 0,05 y 3 %.

pe
30

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, conte-

1 niendo además de 0,1 a 10 % de un halógeno, calculado en pe-
so respecto al soporte del catalizador.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
5 PROCEDIMIENTO DE REFORMA EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de quince páginas
mecanografiadas.

Madrid, 12, Diciembre 1972

BERNARDO UNGRIA

P. U.

10

15

20

25

30