



409550

N° 409.550.

Int. Cl.: B01J//C10G

F-321-7-75

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE.

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 45 196 del 15.12.71.

409550

- 2 -



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 uranio, vana-  
dio y galio.

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

10           Desde hace mucho se conocen catalizadores que con-  
tienen platino depositado sobre alúmina. Pero a pesar de los  
numerosos perfeccionamientos aportados después a estos cata-  
lizadores, por ejemplo por incorporación de aditivos como  
wolframio, molibdeno, iridio, rodio, etc, todavía se traba-  
ja actualmente para encontrar nuevos catalizadores a base de  
15           platino que, por una parte, den rendimientos todavía mayores  
que los obtenidos hasta la fecha y que, por otra parte, po-  
sean igualmente una duración útil más prolongada que los ca-  
talizadores conocidos. Además, se trata de mejorar las pro-  
piedades mecánicas de estos catalizadores; en efecto, estos  
catalizadores son utilizados habitualmente en lecho fijo o  
20           móvil, bajo forma de aglomerados, por ejemplo bolas o extru-  
dos, de tamaño apreciable con objeto de dejar un paso rela-  
tivamente fácil a los reactivos gaseosos. El desgaste de es-  
tos catalizadores se traduce en la formación de granos mu-  
cho más finos que obstruyen progresivamente el espacio li-  
25           bre y obligan a aumentar la presión de entrada de los reac-  
tivos o incluso a interrumpir la operación.

30           Precisamente, ahora se ha descubierto que, prin-  
cipalmente en las reacciones de reformado, se obtienen ren-  
dimientos especialmente elevados utilizando un catalizador,  
a base de alúmina, conteniendo conjuntamente platino y uno



409550

1 de los metales seleccionados entre uranio, vanadio y galio;  
pero igualmente y sobre todo se ha descubierto que un cata-  
lizador así definido posee una duración útil mayor incorpo-  
rando al sistema metálico un tercer elemento metálico: el  
5 iridio. Los rendimientos se mantienen así durante largos pe-  
riodos de tiempo.

El catalizador de la invención contiene también (a)  
un soporte constituido por alúmina (b) platino, (c) iridio,  
(d) un metal seleccionado entre el grupo formado por uranio,  
10 vanadio y galio y (e) eventualmente un halógeno, por ejemplo  
cloro o flúor.

El catalizador de la invención contiene de preferen-  
cia, en peso respecto al soporte del catalizador, de 0,005 a  
1 % y más especialmente de 0,05 a 0,8% de platino, de 0,005  
15 a 1 % y más especialmente de 0,01 a 0,09 % de iridio y de  
0,005 a 5 % y más especialmente de 0,05 a 3 % de uno de los  
metales del grupo (d) antes citados, es decir, uranio, vana-  
dio y galio.

Eventualmente, el catalizador contiene igualmente  
20 de 0,1 a 10 % y de preferencia de 0,2 a 5 % en peso, respec-  
to al soporte del catalizador, de un halógeno, por ejemplo  
cloro o flúor.

El catalizador puede ser preparado por los métodos  
clásicos consistentes en impregnar el soporte mediante solu-  
25 ciones de 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 solucio-  
nes, puede procederse a secados y/o calcinaciones interme-  
dios. Habitualmente se termina por una calcinación, por ejem-  
30 plo entre 500 y 1000°C, preferiblemente en presencia de óxi-

409550

- 4 -



1 geno libre, por ejemplo efectuando un barrido con aire.

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

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

15 El halógeno puede proceder de uno de los haluros antes citados 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 haluro de hidrocarburo, por ejemplo  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  o  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

20 Un primer método de preparación consiste, por ejemplo, en impregnar el soporte mediante una solución acuosa de nitrato u otro compuesto de metal del grupo (d) seleccionado, secar alrededor de  $120^\circ\text{C}$  y calcinar al aire durante algunas horas, a una temperatura comprendida entre 500 y  
25  $1000^\circ\text{C}$ , preferiblemente alrededor de  $700^\circ\text{C}$ ; 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).

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



# 409550

- 1                    1) platino (ácido hexacloroplatínico, por ejemplo)
- 2) iridio (ácido hexacloroirídico, por ejemplo)
- 3) el metal seleccionado del grupo (d) (por ejemplo
- un cloruro, un bromuro, fluoruro, sulfato o acetato del me-
- 5                    tal seleccionado o también cualquier otra sal de dicho me-
- tal soluble en agua o ácido clorhídrico (cloroplatinato, por
- ejemplo) y
- 4) eventualmente, cloro o flúor.

10                    Todavía otro método consiste en introducir los ele-

                     mentos metálicos efectuando tantas impregnaciones sucesivas

                     como elementos metálicos haya en el catalizador; por ejem-

                     plo, se introduce primero iridio mediante una solución que

                     lo contenga seguido o no de secado y calcinación

15                    - después el platino mediante una solución que lo

                     contenga, seguido o no de secado y calcinación

                     - finalmente el metal del grupo (d), yendo seguida

                     esta última impregnación de secado y calcinación a una tem-

                     peratura comprendida, por ejemplo, entre unos 500° y 1000°C.

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 utiliza-

                     dos en las numerosas reacciones conocidas de conversión de

                     hidrocarburos para las que anteriormente se ha propuesto la

                     utilización de catalizadores de platino. Mencionaremos en

                     particular el reformado, deshidrogenación, aromatización,

                     deshidrociclación, isomerización e hidrocraqueo. Estas reac-

30                    ciones son efectuadas habitualmente en el intervalo general



1 de temperatura de 300 a 600°C. En lo que se refiere más es-  
 pecialmente a las reacciones de reformado, estas son efec-  
 tuadas generalmente a una temperatura comprendida entre  
 unos 450 y 580°C, bajo una presión comprendida entre unos  
 5 y 20 kg/cm<sup>2</sup>, estando comprendida la velocidad horaria de  
 5 reacción entre 0,5 y 10 volúmenes de carga líquida (nafta  
 que destila entre 60 y 220°C aproximadamente) por volumen  
 de catalizador.

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

#### EJEMPLO 1

Se propone tratar una nafta con las características  
 siguientes:

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

Esta nafta pasa con hidrógeno reciclado sobre dife-  
 rentes catalizadores A-C a base de alúmina, cuya composición  
 en elementos metálicos está dada en la Tabla I. Los catali-  
 zadores A-C tienen una superficie específica de 230 m<sup>2</sup>/g,  
 25 un volumen poroso de 54 cm<sup>3</sup>/g y un contenido en cloro del 1 %.

Los catalizadores han sido preparados con una alúmi-  
 na con una superficie de 240 m<sup>2</sup>/g y un volumen poroso de  
 59 cm<sup>3</sup>/g.

El catalizador A ha sido preparado agregando a 100 g  
 30 de alúmina 100 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa que contiene:

409550<sup>-7</sup>



1 - 1,05 g de nitrato de uranilo ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
- 2,24 g de HCl concentrado ( $d = 1,19$ )  
- 8 g de solución acuosa de ácido cloroplatínico  
al 2,5 % en peso de Pt.

5 - 2,18 g de solución acuosa de ácido cloroirídico  
al 2,3 % en peso de Ir y

- 4,3  $\text{cm}^3$  de una solución acuosa de monoetanolamina  
al 20 % (esta solución tiene un pH de 3,8).

10 Se deja en contacto durante 5 horas, se filtra y se  
seca una hora a  $100^\circ\text{C}$  y después se calcina durante 4 horas  
a  $530^\circ\text{C}$  en aire seco (secado por alúmina activada). Después  
se reduce en corriente de hidrógeno seco (alúmina activada)  
durante 2 horas a  $450^\circ\text{C}$ . El catalizador obtenido contiene,  
en peso con respecto al soporte del catalizador:

15 - 0,20 % de platino  
- 0,05 % de iridio  
- 0,50 % de uranio  
- 1,14 % de cloro

20 Los otros catalizadores B y C han sido preparados  
por métodos similares y, por lo tanto, nos parece inútil des-  
cribirlos aquí con más detalle.

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

25 Las condiciones experimentales son las siguientes:

presión	20 barías
Relación $\text{H}_2$ /hidrocarburos (moles)	5
Peso de nafta/peso de catalizador/hora	3

30 La temperatura de entrada en el reactor es igual a  
 $490 \pm 1^\circ\text{C}$  (es suficiente elevarla a continuación progresiva-

409550



1 mente hasta 530°C con objeto de mantener constante el índice de octano).

En la Tabla I, para los catalizadores A-C utilizados se da el rendimiento en C<sub>5</sub><sup>+</sup> y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado cuando se ha obtenido el índice de octano deseado.

TABLA I

Catalizador, % en peso				Rendimiento	Gas reciclado
				% C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (en peso)	% H <sub>2</sub> (en moles)
	<u>% Pt</u>	<u>% Ir</u>	<u>% Metal (d)</u>		
A	0,2	0,05	0,5 uranio	82,1	82,1
B	0,2	0,05	0,5 vanadio	82,4	82,6
C	0,2	0,05	0,5 galio	82,7	82,7

EJEMPLO 1A

15 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 1,14 % de cloro.

En la Tabla 1A se da, para los dos catalizadores utilizados, el rendimiento en C<sub>5</sub><sup>+</sup> y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado cuando se ha obtenido el índice de octano deseado.

25 Se puede comprobar que, utilizando un catalizador que solo contiene platino o incluso utilizando un catalizador que solo contiene platino e iridio, los rendimientos obtenidos son netamente menos buenos que los obtenidos en la Tabla I con los catalizadores A-C.

30



# 409550

1

TABLA IA

Catalizador	Rendimiento C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (en peso)	Gas reciclado % H <sub>2</sub> (en moles)
0,25 % Pt	81,8	81,6
0,20 % Pt; 0,05 % Ir	81,9	81,8

5

EJEMPLO 2

Se repite el Ejemplo 1 utilizando los catalizadores A'-C' y A''-C'' idénticos a los catalizadores A-C, con la única diferencia de que cada uno de los catalizadores A'-C' contiene 0,004 % de metal del grupo (d) y de que cada uno de los catalizadores A''-C'' contiene 0,08 % de metal del grupo (d). Todos los catalizadores contienen 1,14 % de cloro. Con los catalizadores A'-C', en todos los casos, se obtienen prácticamente los mismos resultados que con el catalizador de la Tabla IA que contiene 0,20 % de platino y 0,05 % de iridio. Los resultados obtenidos con los catalizadores A''-C'' están indicados en la Tabla II. Son prácticamente idénticos a los obtenidos en la Tabla I.

10

15

TABLA II

Catalizador, % en peso				Rendimiento % C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (en peso)	Gas reciclado % H <sub>2</sub> (en moles)
% Pt	% Ir	% Metal (d)			
A''	0,2	0,05	0,08, uranio	82,0	82,0
B''	0,2	0,05	0,08 vanadio	82,4	82,5
C''	0,2	0,05	0,08 galio	82,6	82,6

20

25

EJEMPLO 3

Se repite el Ejemplo 1 utilizando los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> que no contienen iridio. Las otras características de los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> son las de los catalizadores A-C utilizados en el Ejemplo 1. Solo varían ligeramente las composi

30



# 409550

1 ciones en elementos metálicos para que los contenidos totales en elementos metálicos sean idénticos en los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> y los catalizadores A-C. Estos catalizadores contienen cada uno 1,14 % de cloro.

5 El rendimiento en C<sub>5</sub><sup>+</sup> y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado cuando se ha obtenido el índice de octano deseado (96,2) se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

10	Catalizador, % en peso		Rendimiento	Gas reciclado
	% Pt	% Metal (d)	% C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (en peso)	% H <sub>2</sub> (en moles)
	A <sub>1</sub>	0,25 - 0,5 uranio	82,0	82,1
	B <sub>1</sub>	0,25 0,5 vanadio	82,4	82,5
	C <sub>1</sub>	0,25 0,5 galio	82,5	82,6

15 Por lo tanto, utilizando los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> se obtienen resultados solamente poco inferiores e incluso a veces iguales a los obtenidos utilizando respectivamente los catalizadores A-C. Pero el interés de los catalizadores de la invención es sobre todo su duración útil muy claramente aumentada respecto a la de los catalizadores utilizados hasta la fecha.

20 Así, la Tabla IV del Ejemplo 3 indica que, a media prueba utilizando respectivamente los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>, el rendimiento en C<sub>5</sub><sup>+</sup> y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado son respectivamente inferiores al rendimiento en C<sub>5</sub><sup>+</sup> y al porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado obtenidos utilizando los catalizadores A-C. (El tiempo de media prueba es variable según el catalizador utilizado y es tanto mayor cuanto más estable es el

25

30 catalizador; con algunas horas de aproximación, es del orden



1 de 550 horas para los catalizadores A-C pero solamente de  
 5 unas 370 horas para los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>. A título indi-  
 cativo, 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 <sub>5</sub> <sup>+</sup> media prueba (en peso)	Gas reciclado, % H <sub>2</sub> media prue- ba (en moles)
% Pt	% Ir	% metal (d)			
10 A	0,2	0,05	0,5 uranio	82,0	81,4
A <sub>1</sub>	0,25	-	0,5 uranio	81,4	81,3
B	0,2	0,05	0,5 vanadio	82,1	82,4
B <sub>1</sub>	0,25	-	0,5 vanadio	81,4	81,6
C	0,2	0,05	0,5 galio	82,6	82,6
15 C <sub>1</sub>	0,25	-	0,5 galio	81,7	82,1

Aunque los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> y A"-C" no sean perfec-  
 tamente comparables entre sí, ya que los catalizadores A<sub>1</sub>-  
 C<sub>1</sub> no contienen las mismas cantidades totales de elementos  
 metálicos que los catalizadores A" y C", se observará que  
 20 utilizando los catalizadores de la invención A"-C" contienien-  
 do 0,2 % de platino, 0,05 % de iridio y cantidades relativa-  
 mente pequeñas de un metal del grupo (d), se obtienen en la  
 Tabla II resultados sensiblemente próximos a los obtenidos  
 25 en la Tabla III utilizando los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> no confor-  
 mes con la invención, que contienen 0,25 % de platino y un  
 metal del grupo (d) (0,5 %) pero sin iridio. Pero como ya  
 se ha indicado más arriba, el interés de los catalizadores  
 de la invención reside sobre todo en su duración útil muy aprecia-  
 30 ble. Así, comparando por una parte, en la Tabla IV, los resul-  
 tados obtenidos a media prueba con los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> y

409550

- 12 -



1 por otra parte, en la Tabla V, los resultados obtenidos a  
 media prueba con los catalizadores A"-C", se observa muy  
 claramente que los rendimientos en C<sub>5</sub><sup>+</sup> y los porcentajes de  
 hidrógeno obtenido en el gas reciclado son netamente supe-  
 5 riores utilizando los catalizadores A"-C" demostrando así  
 la superioridad de los catalizadores como A"-C" sobre los  
 catalizadores como A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>. Además, los tiempos de media prue-  
 ba, utilizando los catalizadores A"-C", que, con algunas ho-  
 ras de aproximación, son de 530 horas, son muy superiores a  
 10 los observados con los catalizadores A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> que, recordemos,  
 son de unas 370 horas.

TABLA V

Catalizador, % en peso				Rendimiento, % C <sub>5</sub> <sup>+</sup> media prueba (en peso)	Gas reciclado, % H <sub>2</sub> media prue- ba (en moles)
15	% Pt	% Ir	% metal (d)		
	A"	0,2	0,05 0,08 uranio	81,7	81,1
	B"	0,2	0,05 0,08 vanadio	81,9	82,1
	C"	0,2	0,05 0,08 galio	82,3	82,4

EJEMPLO 4

20 La producción de una gasolina de índice de octano muy  
 alto obliga a operar en condiciones muy severas que sopor-  
 tan difícilmente los catalizadores utilizados hasta la fe-  
 cha. Sin embargo, este ejemplo muestra que es perfectamen-  
 te posible utilizar los catalizadores de la invención, in-  
 25 cluso en condiciones particularmente severas, para obtener  
 una gasolina de índice de octano muy alto.

30 Se trata la carga del Ejemplo 1 para producir una ga-  
 solina con un índice de octano clear igual a 130. Se utili-  
 zan los catalizadores A, B y C. Las condiciones experimen-



tales son las siguientes:

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

5

La Tabla VI indica al cabo de 200 horas el rendimiento obtenido en C<sub>5</sub><sup>+</sup> y el porcentaje de hidrógeno contenido en el gas reciclado. A título comparativo, operando en las mismas condiciones con un catalizador que contiene 0,2 % de platino y 0,05% de iridio, el rendimiento en C<sub>5</sub><sup>+</sup> es (en peso) igual a 75,1 y el porcentaje de hidrógeno (en moles) es igual a 74,8.

10

TABLA VI

Catalizador	Rendimiento % C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (en peso)	Gas reciclado % H <sub>2</sub> (en moles)
A	79,4	78,8
B	78,6	78,2
C	77,9	77,7

15

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

20

REIVINDICACIONES

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 uranio, vanadio y galio; 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

30




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

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, conte  
niendo además de 0,1 a 10 % de un halógeno, calculado en pe  
so, con respecto al soporte del catalizador.

10 4.- Se reivindica por último, como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
" UN PROCEDIMIENTO DE REFORMA EN PRESENCIA DE UN CATALIZA-  
DOR ".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas  
mecnografiadas.

Madrid, 12 Diciembre 1972

BERNARDO UNGERBA  


15

20

25



30