



ESPAÑA

(10) ES	(21) 450.571
(22) FECHA DE PRESENTACION	9-8-1976

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.685
Case 1695

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
603.838	11-8-75	E.U.A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
(84) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE HIDROCARBUROS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
UOP INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES)		
Delmar Wylie Robinson		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

TGG.
CONCEDIDA

25 MAYO 1977

1 Esta invención se refiere a la fabricación de
un compuesto catalítico particularmente adecuado para uso
como catalizador multifuncional. Más específicamente, la
presente invención se refiere a la fabricación de un com-
5 puesto catalítico de un componente metálico del grupo del
platino y un componente metálico del grupo del hierro im-
pregnados sobre un óxido inorgánico refractario que con-
tiene estaño, teniendo dicho compuesto una excepcional es-
tabilidad de actividad con respecto a los procedimientos
10 de conversión de hidrocarburos que comprenden dos o más
reacciones de conversión de hidrocarburos que tienen lugar
simultáneamente o de modo sustancialmente simultáneo, in-
cluyendo dichas reacciones el craqueo, craqueo hidrogenan-
te, la ciclización, deshidrociclización, hidrogenación,
15 deshidrogenación, isomerización, alcoholación y similares.

El reformado de un material de hidrocarburos que
hierve en el intervalo de la gasolina es un ejemplo clási-
co de un procedimiento de conversión de hidrocarburos que
comprende varias reacciones de conversión de hidrocarbu-
20 ros que tienen lugar simultáneamente. El proceso de refor-
mado es un proceso catalítico diseñado para activar cierto
número de reacciones de conversión de hidrocarburos que me-
joran el índice de octano, que afectan a parafinas y naf-
tenos, los componentes del material de alimentación que
25 ofrecen el mayor potencial de mejora del índice de octano.
Así pues, el procedimiento está diseñado para activar la
isomerización, deshidrogenación, el craqueo hidrogenante,
y especialmente la deshidrociclación de parafinas. Con res-
pecto a los naftenos, la principal reacción que aumenta el
30 índice de octano implica la deshidrogenación y la isomeri-

1 zación en anillo, produciendo compuestos aromáticos de ma-
yor índice de octano.

5 Se ha encontrado que un compuesto catalítico que
comprende un componente de metal del grupo del platino y
un componente de metal del grupo del hierro, impregnados
sobre un material de soporte o vehículo de óxido inorgáni-
co refractario que contiene estaño, causa una mejora sus-
tancial en cuanto a actividad, selectividad y/o estabilidad
10 cuando se emplea en los procedimientos de conversión de hi-
drocarburos que requieren típicamente un catalizador multi-
funcional. En particular, se ha determinado que un compues-
to catalítico que comprende un componente de platino y un
componente de cobalto impregnados sobre un material de so-
15 porte de alumina que contiene estaño, puede utilizarse pa-
ra efectuar una mejora sustancial con respecto al reforma-
do de un material de alimentación de hidrocarburos del in-
tervalo de ebullición de la gasolina. La ventaja principal
asociada al empleo del compuesto catalítico descrito es su
capacidad para funcionar en una operación de reformado de
20 gran severidad, por ejemplo en una operación de reformado
a baja presión, que es más causante de la deshidrogenación
de naftenos y parafinas, la principal reacción mejoradora
del índice de octano.

25 Generalmente se admite que la catálisis implica
un mecanismo que se distingue particularmente por su ca-
rácter impredecible. Pequeñas variaciones en un método de
fabricación causan frecuentemente una mejora inesperada en
el catalizador producido. La mejora puede proceder de una
pequeña e indeterminada alteración del carácter físico y/o
30 la composición del catalizador producto, produciendo una

1 nueva composición difícil de definir, y que sólo se pone
de manifiesto por una actividad, selectividad y/o estabi-
lidad sustancialmente mejoradas con respecto a una o más
reacciones de conversión de hidrocarburos. Por ejemplo, se
5 ha descubierto que el catalizador antes citado, modificado
en el curso de su fabricación secando el material de sopor-
te impregnado a una velocidad controlada durante un perio-
do prolongado, para reducir su contenido de volátiles a me-
nos de 15% en peso antes de su calcinación a alta tempera-
10 tura, muestra una mejora importante e inesperada, particu-
larmente con respecto a la estabilidad de su actividad en
condiciones muy severas de reformado.

Según esta invención, se proporciona un método
de fabricación de catalizador que comprende preparar un ma-
15 terial de soporte de óxido inorgánico refractario, calcina-
do, que contiene estaño; impregnar dicho material de sopor-
te con una disolución ácida de un compuesto precursor de
un metal del grupo del platino y un compuesto precursor de
un metal del grupo del hierro; secar el material de sopor-
20 te impregnado a una temperatura de hasta 195°C y reducir
su contenido de volátiles a menos de 15% en peso, determi-
nado por pérdida de peso por ignición a 900°C, durante un
período de tiempo prolongado equivalente a al menos 1,1 ho-
ras por 100 kilogramos de material de soporte impregnado,
25 con base en material exento de volátiles, y no menos de 2
horas; calentar el material de soporte impregnado y seco
en una atmósfera oxidante, a una temperatura de desde 195°C
a 675°C, y después en una atmósfera reductora a una tempe-
ratura de desde 300° a 675°C.

30 El óxido inorgánico refractario calcinado que con

1 tiene estaño empleado como material de soporte según el método de esta invención, puede prepararse por cualquier método convencional, o cualquier otro conveniente. Ventajosamente, el componente de estaño se incorpora en el óxido
5 inorgánico refractario por el sistema de solubilizar un compuesto de estaño en un precursor de sol de un material de soporte de óxido inorgánico refractario que se desea. Los soles que aquí se consideran son, por ejemplo, los preparados por hidrólisis de una sal ácida de un metal apropiado en disolución acuosa, seguida de una reducción de la
10 concentración de anión ácido, con lo que tiene lugar la formación de sol y se forman polímeros inorgánicos de dimensión coloidal dispersados y en suspensión en el líquido que queda. Por ejemplo, los óxidos inorgánicos refractarios
15 empleados típicamente como materiales de soporte incluyen la alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de cromo, y similares, por lo tanto una sal de ácido de un metal apropiado serían por ejemplo los cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos, etc., de aluminio, silicio, zirconio, titanio, cromo y similares. Más específicamente,
20 la alúmina es un material de soporte preferido, y podrían ser precursores adecuados de la misma los preparados por hidrólisis de cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, acetato de aluminio, etc., en disolución
25 acuosa, y tratamiento de la disolución en condiciones de reducción de su concentración de anión de ácido, por ej. la concentración de anión cloruro.

La reducción de la concentración de anión de ácido citada puede realizarse de cualquier modo convencional
30 u otro conveniente. Por ejemplo, una disolución acuosa de

1 cloruro de aluminio puede someterse a hidrólisis empleando
una cuba electrolítica con una pared divisoria porosa en-
tre el ánodo y el cátodo, con lo que se crea una deficien-
cia de anión de ácido en el compartimento del cátodo, con
5 la formación del sol deseado. En algunos casos, por ejem-
plo con una disolución acuosa de acetato de aluminio, en
la que el anión del ácido es suficientemente volátil, la
reducción deseada de la concentración del anión puede efec-
tuarse simplemente por calentamiento. Un método particular-
10 mente adecuado para preparar el precursor de sol del mate-
rial de soporte de alúmina preferido implica el uso de alu-
minio metálico como agente neutralizante, en conjunción,
por ejemplo, con una disolución acuosa de cloruro de alu-
minio. En este caso, la sal de neutralización es en sí mis-
15 ma una sal de aluminio hidrolizable expuesta a una forma-
ción final del sol. Un método conveniente y preferido, par-
ticularmente adecuado para la preparación de un sol de alú-
mina, comprende digerir gránulos o pedazos de aluminio en
ácido clorhídrico acuoso, y reducir la concentración de
20 anión cloruro de la disolución resultante de cloruro de
aluminio usando un exceso del reaccionante de aluminio co-
mo agente neutralizante. Los soles descritos se preparan,
preferiblemente, de modo que contengan menos de 15% en pe-
so de aluminio, y preferiblemente de 12 a 14% en peso,
25 con una proporción atómica de aluminio/cloruro de desde
1:1 a 2:1, y preferiblemente de 1:1 a 1,5:1. En general,
estos soles contienen de 8 a 12% en peso de cloruro.

Como se ha indicado hasta ahora, el componente
de estaño se incorpora ventajosamente en el óxido inorgá-
nico refractario por el sistema de solubilizar un compues-
30

1 to de estaño en el precursor del sol del material de soporte
de óxido inorgánico refractario deseado. Así pues, inde-
pendientemente del método de preparación del sol, se solu-
biliza en él un compuesto de estaño antes de la gelifica-
5 ción. Los compuestos de estaño adecuados incluyen el clo-
ruro estannoso, bromuro estannoso, fluoruro estannoso, clo-
ruro estánnico, fluoruro estánnico, yoduro estánnico, sul-
fato estánnico, cloruro estánnico trihidratado, cloruro es-
tánnico tetrahidratado, cloruro estánnico pentahidratado,
10 diamina de cloruro estánnico, cromato estánnico, tartrato
estánnico, y similares. En algunos casos, como ocurre con
el cloruro estannoso, es deseable añadir el compuesto de
estaño al sol en disolución con un ácido de halógeno para
evitar la hidrólisis y la precipitación prematura del com-
15 ponente de estaño resultante en una dispersión no unifor-
me del mismo en el óxido inorgánico refractario.

La gelificación del sol, que contiene el compo-
nente de estaño dispersado, puede efectuarse de cualquier
manera convencional. Preferiblemente, la gelificación se
20 realiza en condiciones que producen un material de soporte
que tiene un área superficial de desde 25 a 500 metros
cuadrados por gramo. Los mejores resultados se alcanzan
cuando el óxido inorgánico refractario es alúmina, dando
los mejores resultados la alúmina gamma, zeta y eta. Pre-
25 feriblemente, el material de soporte tiene una densidad
aparente media de desde 0,30 a 0,70 gramos por centímetro
cúbico, un diámetro medio de poros de desde 20 a 300 an-
stroms, un volumen medio de poros de desde 0,10 a 1,0 cen-
tímetros cúbicos por gramo, y un área superficial de des-
30 de 100 a 500 metros cuadrados por gramo. En general, los

1 mejores resultados se han obtenido con un material de soporte esférico de aproximadamente 0,15 cm. de diámetro y que comprende alúmina gamma, y que tiene una densidad aparente media de alrededor de 0,6 gramos por centímetro cúbico, un
5 volumen de poros de alrededor de 0,5 centímetros cúbicos por gramo, y un área superficial de alrededor de 200 metros cuadrados por gramo.

Un método preferido para efectuar la gelificación que supone un medio conveniente de desarrollar las características físicas deseadas del material de soporte, está relacionado con el conocido método de la gota de aceite, sustancialmente como se ha descrito en la Patente de los EE. UU. Nº 2.620.314. Según él, el sol, que contiene estaño, se mezcla con un agente gelificante a una temperatura inferior a la de gelificación, y la mezcla resultante se dispersa en forma de gotitas en un baño de aceite caliente, con lo que tiene lugar la gelificación con formación de partículas de gel esféricas firmes. Las partículas esféricas de gel se someten después a uno o más tratamientos de envejecimiento, con lo que se le dan las características físicas deseadas. El agente de gelificación es, adecuadamente, un material débilmente básico sustancialmente estable a temperaturas normales, pero hidrolizable a amoníaco al aumentar la temperatura. La hexametilentetramina (en adelante, HMT) se ha descrito como un agente de gelificación de los más adecuados. Así, pues, la mezcla sol-HMT se dispersa en forma de gotitas, estando aún por debajo de la temperatura de gelificación; en el medio aceitoso de suspensión, que se mantiene a una temperatura elevada, efectuando la hidrólisis de la HMT y la gelificación del sol
10
15
20
25
30

1 que contiene estaño en partículas de gel firmes y esféricas.
Adecuadamente, la HMT se emplea en una cantidad que efectúa
sustancialmente la neutralización completa del contenido de
anión del ácido, por ej. el anión cloruro, del sol. Sólo se
5 hidroliza o descompone una fracción de la HMT en el período
relativamente corto durante el que tiene lugar la gelifica-
ción inicial. Durante el posterior proceso de envejecimien-
to, la HMT retenida en las esferas sigue hidrolizándose a
amoníaco, dióxido de carbono y aminas, efectuando una poste-
10 rior polimerización, con lo que se establecen las caracterís-
ticas porosas del material de soporte. En general, las par-
tículas de gel se envejecen en el baño de aceite durante un
período de 10 a 24 horas a una temperatura de 50° a 150°C,
y después se lava, se seca y se calcina. La temperatura de
15 calcinación preferida es de 425° a 815°C.

Al realizar el método de esta invención, el óxido
inorgánico refractario que contiene estaño se impregna
con una disolución ácida de un compuesto precursor de un
metal del grupo del platino y un compuesto precursor de un
20 metal del grupo de hierro. El cuerpo compuesto catalítico
de esta invención comprenderá por lo tanto, un metal del
Grupo VIII, subgrupo del platino, del Sistema Periódico,
es decir platino, paladio, rodio, rutenio, osmio y/o iri-
dio, siendo el platino un componente preferido. El cuer-
25 po compuesto catalítico comprende también cobalto, u otro
de los metales del subgrupo del hierro del Grupo VIII;
es decir, hierro o níquel. El material de soporte de óxi-
do inorgánico refractario que contiene estaño se impregna
adecuadamente empleando técnica de impregnación conocidas
30 en la técnica. Por ejemplo, el material de soporte se po-
ne en suspensión, se empapa, se sumerge, o se moja de cual-

1 quier otro modo, con una disolución ácida de un compuesto
precursor soluble de un metal del grupo del platino, tal
como cloruro de platino, ácido cloroplatínico, cloroplati-
nato de amonio, dinitrodiaminplatino, cloruro de paladio,
5 ácido cloropaládico, cloruro de rodio, nitrato de rodio,
sulfato de rodio, sulfito de rodio, cloruro de rutenio,
cloruro de osmio, cloruro de iridio, sulfato de iridio, y
similares. El componente de metal del grupo del platino y
el componente de metal del grupo del hierro pueden impreg-
10 narse sobre el material de soporte o vehículo a partir de
una disolución impregnadora común, o a partir de disolucio-
nes impregnadoras por separado en cualquier orden. Compues-
tos precursores adecuados de los metales del grupo del hie-
rro incluyen el cloruro cobaltoso, nitrato cobaltoso, sul-
15 fato cobaltoso, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sul-
fato de níquel, cloruro ferroso, cloruro férrico, etc.,
así como sus diversas formas hidratadas. Ventajosamente se
añade a la disolución impregnadora ácido nítrico, ácido
clorhídrico u otro ácido de halógeno, para efectuar una
20 dispersión óptima de los componentes metálicos catalítica-
mente activos, especialmente los metales del subgrupo del
platino, por el área superficial disponible del material
de soporte de óxido inorgánico refractario, y también para
activar la función ácida del compuesto catalítico con res-
25 pecto a ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos.
En una técnica de impregnación preferida, un volumen de
partículas de óxido inorgánico refractario que contiene es-
taño se sumerge en un volumen sustancialmente igual de di-
solución impregnadora, en un secador giratorio con camisa
30 de vapor, con provisiones para entrada y salida de aire

1 caliente, y se voltea en él durante un breve periodo a
aproximadamente la temperatura ambiente. Después se aplica
vapor de agua a la camisa del secador, volteando continua-
mente las partículas, para acelerar la evaporación de la
5 disolución impregnadora y secar el material de soporte im-
pregnado según el método de esta invención.

La mejora, particularmente con relación a la es-
tabilidad de la actividad del catalizador producido, deri-
vada de la práctica de esta invención, se considera como el
10 resultado de nuevos procedimientos de secado con los que el
material de soporte impregnado se seca hasta un contenido
de volátiles de menos de 15% en peso antes de la calcina-
ción a alta temperatura, preferiblemente volteando o agi-
tando el material de soporte a medida que el contenido de
15 volátiles desciende por debajo de 15% en peso. El proceso
de secado se efectúa en un período de tiempo relativamente
largo, equivalente a al menos 1,1 horas por 100 kilogramos
de catalizador, basados en material exento de volátiles, y
durante un período de al menos 2 horas. Además, el proceso
20 de secado se efectúa a una temperatura de hasta 195°C,
siendo la más adecuada una temperatura en el intervalo de
desde 90° a 150°C. Aunque no se pretende limitar la pre-
sente invención a ninguna teoría particular, se cree que el
nuevo procedimiento de secado practicado en la invención
25 favorece la distribución y dispersión, especialmente del
componente de metal del grupo del hierro, sobre la super-
ficie del soporte, de modo superior al que se lograría de
otro modo. Se considera también que la mejor distribución
y dispersión permite una reducción más extensa del compo-
30 nente de metal del grupo del hierro por tratamiento poste

rior en las condiciones reductoras que se describen más adelante. Esto se demuestra por el color homogéneo y uniforme del catalizador producto acabado, tanto exterior como interiormente. En una realización preferida, el material de soporte impregnado se seca a una temperatura de desde 90° a 150°C, y su contenido de volátiles se reduce a menos de 15% en peso, durante un período de tiempo prolongado, equivalente a desde 1,1 a 2,8 horas por 100 kilogramos de material de soporte impregnado, con base en material exento de volátiles, y durante más de 2 horas.

Después del proceso de secado, el material de soporte impregnado se somete a una calcinación a alta temperatura según la práctica de la técnica anterior. Así, el material de soporte impregnado se calienta en una atmósfera oxidante, tal como aire, a una temperatura tal que todos sus componentes metálicos pasan a la forma de óxido, estando comprendida generalmente la temperatura empleada entre 195°C y 675°C. El tratamiento de calcinación se efectúa en general durante un período de desde 2 a 6 horas o más, y típicamente por etapas, primero a una temperatura de desde 195°C a 450°C durante un período de 1 a 3 horas, y después a una temperatura de desde 450° a 675°C durante un período de desde 2 a 4 horas.

Antes de su uso, el compuesto calcinado se somete a una operación de reducción sustancialmente en ausencia de agua, diseñada para asegurar la uniformidad y dispersión óptimas de los componentes catalíticos sobre la superficie del soporte. Como se ha dicho hasta ahora, parece que el procedimiento de secado empleado en la invención permite una reducción más extensa, particularmente del componen

1 te de metal del grupo del hierro. En cualquier caso, como
agente reductor se emplea preferiblemente hidrógeno sustan-
cialmente puro y seco (por ej. de menos de 20 ppm en volu-
men de H₂O). Este tratamiento de reducción puede efectuar-
5 se in situ como parte de la secuencia de arranque de un
procedimiento de conversión de hidrocarburos, si se toman
precauciones para secar previamente la instalación hasta
un estado sustancialmente exento de agua y el hidrógeno
empleado está también sustancialmente exento de agua. El
10 procedimiento de reducción se realiza, adecuadamente, a
una temperatura de desde 300° a 675°C durante un periodo
de desde 0,5 a 10 horas.

En algunos casos, es ventajoso someter el com-
puesto catalítico reducido a un tratamiento de sulfuración
15 antes de usarlo en un proceso de conversión de hidrocarbu-
ros dado, por ejemplo para inhibir ciertas reacciones se-
cundarias no deseables. El tratamiento de sulfuración se
diseña típicamente para incorporar de 0,02 a 0,50% en pe-
so de azufre en el compuesto catalítico, calculado con res-
20 pecto a azufre elemental. Preferiblemente, el tratamiento
de sulfuración se hace en presencia de hidrógeno, utilizán-
dose sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de bajo peso mole-
cular, sulfuros orgánicos, y similares, como agentes de
sulfuración, con o sin un diluyente de hidrocarburo. Es
25 práctica usual, por ejemplo, emplear una mezcla de hidró-
geno y sulfuro de hidrógeno que tiene aproximadamente 10
moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno, y man-
tener la mezcla en contacto con el compuesto catalítico a
una temperatura comprendida entre la ambiente y 600°C o
30 más. En general es práctica adecuada efectuar la operación

1 de sulfuración en condiciones de sustancial ausencia de
agua.

5 El compuesto catalítico de esta invención comprende preferiblemente de 0,01 a 5,0% en peso de estaño, en una proporción atómica de desde 0,1:1 a 3:1 con su componente de metal del grupo del platino, aunque pueden emplearse cantidades mayores, de hasta aproximadamente 30% en peso. Con respecto al contenido de metal del grupo del hierro, que preferiblemente es cobalto, el compuesto catalítico comprende preferiblemente de 0,5 a 5,0% en peso del mismo, calculado como elemento.

10 Adecuadamente, el reformado de materiales de alimentación de gasolina en contacto con el compuesto catalítico de esta invención se efectúa a una presión de desde
15 4 a 69 atmósferas y a una temperatura de desde 425° a 595 °C. El catalizador de esta invención permite efectuar una operación estable en un intervalo de presión preferido de desde 4 a 35 atmósferas. De modo similar, la temperatura requerida es generalmente inferior a la necesaria para
20 una operación similar de reformado empleando los catalizadores de reformado de la técnica anterior. Preferiblemente, la temperatura empleada está en el intervalo de desde 475° a 575°C. Aunque la composición de catalizador de esta invención es especialmente adecuada para reformado,
25 puede usarse para activar otras reacciones de conversión de hidrocarburos, incluyendo la deshidrogenación, isomerización, la hidrogenación destructiva o craqueo hidrogenante, y la oxidación, para dar productos de oxidación de primera, segunda y tercera etapa. Las condiciones
30 de reacción empleadas en las diversas reacciones de con-

1 versión de hidrocarburos son las empleadas hasta ahora en
la técnica. Por ejemplo, las condiciones de una reacción
de isomerización de compuestos alcohilaromáticos incluyen
una temperatura de desde 0° a 535°C, una presión de desde
5 1 a 103 atmósferas, una proporción molar de hidrógeno a
hidrocarburo de desde 0,5:1 a 20:1, y una velocidad espa-
cial horaria de líquido (VEHL) de desde 0,5 a 20. Igual-
mente, las condiciones típicas de una reacción de craqueo
hidrogenante incluyen una presión de desde 35 a 205 atmós-
10 feras, una temperatura de desde 198° a 500°C, y una VEHL
de desde 0,1 a 10.

EJEMPLO I

15 En la preparación de un material de soporte de
alúmina que contenía estaño, una cierta proporción de clo-
ruro estánnico, calculada para dar un compuesto catalíti-
co con de 0,01 a 5,0% en peso de estaño, se disolvió en un
sol de hidroxicloriguro de aluminio que contenía aproxima-
20 damente 12% en peso de aluminio, en una proporción de 1,1:1
con relación a su contenido de anión cloriguro. La mezcla,
con una adición de suficiente HMT para efectuar una neutra-
lización de aproximadamente 200% de dicho anión cloriguro,
se dispersó en forma de gotitas en un baño de aceite ca-
25 liente (95°C), con formación de partículas esferoidales.
Las partículas se dejaron envejecer durante aproximadamen-
te 20 horas en el baño de aceite caliente, y después en
una disolución amoniaca acuosu durante 6 horas. Las par-
tículas envejecidas se lavaron con agua, se secaron y se
30 calcinaron en aire a 370° a 510°C durante 1 hora, y des-

1 pués a 620°C durante 1,5 horas. Las esferas de alúmina cal-
cinadas que contenían estaño tenían una densidad aparente
media de alrededor de 0,57 gramos por centímetro cúbico. La
5 alúmina que contenía estaño, preparada por el método de la
técnica anterior descrito, es sustancialmente la misma que
se emplea en los posteriores ejemplos comparativos.

EJEMPLO II

10 Las esferas de alúmina que contenían estaño, sus-
tancialmente como se han preparado en el Ejemplo I, se im-
pregnaron con un componente de platino y un componente de
cobalto. En este caso, unos 882 kilogramos de las esferas
de alúmina que contenían estaño se sumergieron en un volu-
15 men sustancialmente igual de una disolución impregnadora
que constaba de 3 kilogramos de platino en forma de ácido
cloroplatínico, 36,2 kilogramos de dicloruro de cobalto hexa-
hidratado, 68,8 kilogramos de ácido clorhídrico al 32%, y
1.380 litros de agua. Las esferas se voltearon en la diso-
20 lución, en un evaporador de vapor de agua giratorio a al-
rededor de la temperatura ambiente, durante 30 minutos, y
después se aplicó vapor de agua a la camisa del evaporador.
La disolución se evaporó durante un período de aproximada-
mente 18 horas, bajo la influencia de un flujo de aire seco
25 caliente (95°C), y hasta que las esferas mostraron una pér-
dida de peso por ignición a 900°C de 18,8%. El producto fi-
nal, calcinado como se describe posteriormente, contenía
0,325% en peso de platino, 1,0% en peso de cobalto, y 0,2%
en peso de estaño. El catalizador de este ejemplo se deno-
30 mina en adelante Catalizador "A".

EJEMPLO III

En este ejemplo, que representa una realización preferida de esta invención, esferas de alúmina que contenían estaño, sustancialmente como se han preparado en el Ejemplo I, se impregnaron con un componente de platino y un componente de cobalto, prácticamente como se ha descrito en el Ejemplo II, salvo que en este caso la disolución impregnadora se evaporó hasta sequedad en contacto con las esferas en volteo durante un período de aproximadamente 21 horas, y bajo la influencia de un flujo de aire seco caliente (95°C), reduciendo así el contenido de volátiles de las esferas impregnadas hasta aproximadamente 12,6% en peso por ignición a 900°C. Las esferas secadas, calcinadas como se describe más adelante, contenían 0,325% en peso de platino, 1,0% en peso de cobalto, y 0,2% en peso de estaño. El catalizador de este ejemplo se denomina en adelante "Catalizador B".

Los cuerpos compuestos catalíticos secos se calcinaron, en ambos casos, en aire durante aproximadamente 100 minutos a 195°C, y después durante aproximadamente 180 minutos a 565°C, y durante este tiempo la concentración de cloruro se ajustó a aproximadamente 1% en peso por adición de HCl 0,9 molar al calcinador. Después, los cuerpos compuestos catalíticos se calentaron a 565°C durante un período de 8 horas en un flujo de hidrógeno seco, y se mantuvieron a esa temperatura durante una hora más. La presión de hidrógeno se estableció en 2,7 atmósferas, y se hizo pasar sobre el catalizador a una velocidad espacial horaria de gas de 280-300.

1 Los catalizadores así preparados se evaluaron en una instalación de reformado que comprendía un reactor, un
separador de hidrógeno a alta presión y baja temperatura, y
una columna desbutanizadora. En la operación de reformado
5 se mezclaron un material de alimentación de hidrocarburos y una corriente de recirculación rica en hidrógeno, y se precalentaron a una temperatura necesaria para alcanzar y mantener un índice de octano neto buscado de 102 F-1 con respecto al producto de reformado de C₅ +. El material de
10 alimentación de hidrocarburo era una fracción de gasolina que hervía en un intervalo de 81-191°C, material de alimentación que se caracterizaba por una densidad a 15°C de 0,74 g/cc y un índice de octano neto F-1 de 41,0. La mezcla de hidrocarburo-hidrógeno se introdujo hacia abajo a
15 través de un lecho fijo de catalizador contenido en el reactor, y el efluente del reactor se hizo pasar al separador de alta presión-baja temperatura, en el que se separó una fase gaseosa rica en hidrógeno a una temperatura de alrededor de 13°C. Una parte de la fase gaseosa se descargó continuamente a través de un purificador de sodio de alta área
20 superficial, y se recirculó, sustancialmente exenta de agua, para mezclarla con el material de alimentación de hidrocarburo, y el exceso sobre la cantidad requerida para mantener la presión en la instalación se recuperó en forma de gas del separador en exceso. La fase líquida del
25 separador de alta presión-baja temperatura se descargó en una corriente continua a través de una válvula reductora de presión, y se introdujo en la columna desbutanizadora, donde las fracciones ligeras se separaron en forma de fracción de cabezas, y como fracción de colas se recuperó un producto

30

de reformado de C_5+ .

En todos los casos, los catalizadores se evaluaron en una operación continua que comprendía una serie de períodos de ensayo, cada uno de los cuales incluía un período de marcha neutra seguido de un período de 12 horas durante el cual se recogió y analizó el producto de C_5+ . Las condiciones de reacción comprendían una presión a la salida del reactor de 7,8 atmósferas, y una temperatura de entrada en el reactor que se ajustaba continuamente durante todo el ensayo para alcanzar y mantener un índice de octano neto buscado de C_5+ de 102 F-1. El material de alimentación de hidrocarburo se introdujo en el reactor a una velocidad tal que se estableciera una velocidad espacial horaria de líquido de alrededor de 2,0, y el gas rico en hidrógeno (75-90% de H_2) se recirculó desde el separador de alta presión-baja temperatura y se mezcló con el material de alimentación de hidrocarburos en una proporción molar de 5,0:1, equivalente a una proporción molar hidrógeno/hidrocarburo de desde 3,75 a 4,5:1, determinada por la pureza del hidrógeno de recirculación.

Los resultados de los ensayos se presentan, para cada período de ensayo, en la Tabla I, en términos de la temperatura de entrada al reactor necesaria para alcanzar el índice de octano buscado, y la cantidad de producto de reformado de C_5+ recuperado, expresada en forma de % en volumen de líquido (LV%) del material de alimentación.



TABLA I

Período	Catalizador "A"		Catalizador "B"	
	T, °C	C ₅₊ , LV%	T, °C	C ₅₊ , LV%
1	510	75,0	510	76,4
2	508	76,3	509	77,0
3	509	74,4	508	77,7
4	511	75,2	509	76,3
5	510	76,0	511	74,7
7	513	76,7	511	76,0
9	513	76,8	514	76,0
11	516	76,3	514	77,0
13	519	76,5	517	75,5
15	523	75,2	519	75,2
17	530	75,5	523	75,5
19	540	73,0	526	75,2
21	---	---	529	74,0
23	---	---	530	75,4
25	---	---	535	74,0
27	---	---	541	73,8
29	---	---	544	75,0

Las condiciones de reformado bajo las cuales se evaluaron los catalizadores de los ejemplos anteriores, estaban diseñadas para medir, de un modo acelerado, la estabilidad de su actividad. Aunque ambos catalizadores son catalizadores de reformado activos, especialmente en condiciones convencionales de reformado, se observa una apreciable diferencia en la estabilidad de la actividad en las condiciones severas de reformado empleadas. El catalizador

1 "B" (preparado según la presente invención) muestra un enorme aumento de la estabilidad de su actividad con respecto al catalizador "A" (no preparado según la presente invención), aun conteniendo ambos catalizadores el mismo nivel
5 de activadores.

10

REIVINDICACIONES

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para la conversión de hidrocarburos, en el que un material de carga hidrocarbonado se pone en contacto con hidrógeno en presencia de un catalizador preparado por el método siguiente: (a) preparar un material de soporte de óxido inorgánico refractario que contiene estaño, calcinado, (b) impregnar dicho material de soporte con una disolución ácida de un compuesto precursor de un metal del grupo del platino y un compuesto precursor de un metal del grupo del hierro, (c) secar el material de soporte impregnado a una temperatura de hasta 195°C y reducir su contenido de volátiles a menos de 15% en peso, determinado por la pérdida de peso por ignición a 900°C, du-

1 rante un período de tiempo prolongado equivalente a al me
nos 1,1 horas por 100 kilogramos de material de soporte im
pregnado, medido con relación a material exento de voláti-
les, y no menos de 2 horas, y (d) calentar el material de
5 soporte impregnado seco en una atmósfera oxidante, a una
temperatura de desde 195°C a 675°C, y después en una atmós-
fera reductora a una temperatura de desde 300°C a 675°C.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que, con respecto a la operación (a), dicho material
10 de soporte es una alúmina esferoidal que contiene de 0,01
a 5,0% en peso de estaño.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que, con respecto a la operación (a), dicho material
de soporte es una alúmina esferoidal que contiene de 0,01
15 a 5,0% en peso de estaño, preparado (i) disolviendo un clo-
ruro de estaño en un hidrosol de cloruro de aluminio que
contiene aluminio en una relación atómica de desde 1:1 a
1,5:1 con relación a su contenido de anión cloruro, (ii)
mezclar dicho hidrosol, a una temperatura inferior a la de
20 gelificación, con suficiente hexametilentetramina para efec-
tuar una neutralización sustancialmente completa de dicho
contenido de anión cloruro, (iii) dispersar la mezcla en
forma de gotitas en un baño de aceite caliente para causar
la hidrólisis de dicha hexametilentetramina y la formación
25 de partículas esferoidales de gel, y (iv) calcinar dichas
partículas a una temperatura de desde 425°C a 815°C.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que, con respecto a la ope-
ración (b), dicho metal del grupo del platino es platino.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª,

1 en el que dicho compuesto precursor es ácido cloroplatíni-
co.

5 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que, con respecto a la ope-
ración (b), dicho metal del grupo del hierro es cobalto.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª,
en el que dicho compuesto precursor es dicloruro de cobal-
to hexahidratado.

10 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 5ª, en el que, con respecto a la opera-
ción (b), dicho metal del grupo del hierro es níquel.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª,
en el que dicho compuesto precursor es nitrato de níquel.

15 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que, con respecto a la ope-
ración (c), dicho material de soporte impregnado se seca
a una temperatura de hasta 150°C y su contenido de voláti-
les se reduce a menos de 15% en peso durante un periodo
de tiempo prolongado equivalente a desde 1,1 a 2,8 horas
20 por 100 kilogramos de material de soporte impregnado, me-
dido con relación a material exento de volátiles, y no me-
nos de 2 horas.

25 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, con respecto a la
operación (c), el contenido de volátiles de dicho material
de soporte impregnado se reduce a menos de 15% en peso
mientras se voltea o agita continuamente dicho material de
soporte.

30 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el proceso de conver

1 sión de hidrocarburos es un reformado.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación
12ª, en el que el reformado se efectúa a una presión de des
de 4 a 35 atmósferas y una temperatura de desde 475º a
5 575ºC.

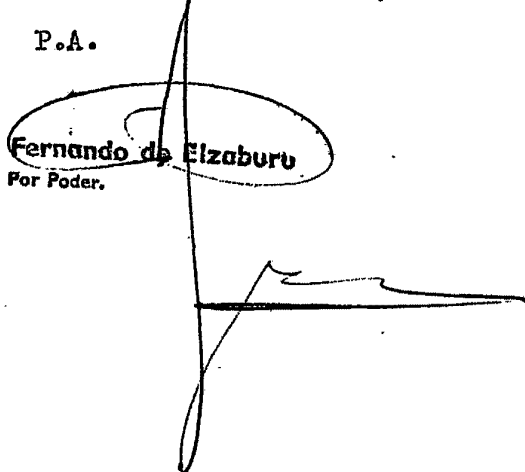
14ª.- Un procedimiento para la conversión de hi
drocarburos.

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

10 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escri
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19.ENE.1977

P.A.

15 
Fernando de Elzaburu
For Poder.

20

25