

20 NOV. 1978

Comunicación al Registro de acuerdo
con el artículo 17 y 18 del Reglamento
Unificado de la Memoria descriptiva.

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 461.834	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
23-8-77-	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
716.924	23 de agosto de 1976	NORTEAMERICA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA EL REFORMADO CATALITICO DE HIDROCARBUROS

(71) SOLICITANTE (ES)
CHEVRON RESEARCH COMPANY,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
575 Market Street, San Francisco, California 94105, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)
Paul W. Tamm.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a una nueva composición catalizadora para reformado de hidrocarburos y a un proceso para reformar un material hidrocarburo utilizando el catalizador antes citado.

5 En el reformado catalítico de materiales de petróleo, se conoce perfectamente el uso de un catalizador formado por un componente catalítico de metal noble, dispersado en un vehículo o soporte de alúmina porosa, por ejemplo, lo expuesto en la Patente de los Estados Unidos número 3.415.737 (Kluksdahl, H.E.) en la que el componente catalítico es un componente de platino estabilizado con renio, dispersado sobre un vehículo de alúmina. Es cierto para este catalizador y otros catalizadores de reformado catalítico contemporáneos que existen posibilidades sustanciales de mejora en: (1) la duración (menor porcentaje de incrustaciones), (2) selectividad (mejora en la producción de productos aromáticos y en C₅+), (3) los requisitos de energía del proceso (menor necesidad de servicios) y (4) coste del catalizador. Así, mientras que la estabilización de catalizadores de metal noble por renio, iridio, estañó y similares, han proporcionado en su momento un determinado avance sobre los catalizadores de reformado de metal noble simple, la presente invención pondrá de relieve la oportunidad y la necesidad de mejorar el vehículo y, por tanto, el catalizador per se, en el caso de los catalizadores de reformado de hidrocarburo conteniendo metal noble, del Grupo VIII.

15 Las condiciones típicas de funcionamiento que se suelen emplear en un proceso de reformado catalítico de hidrocarburos, incluyen: (1) una temperatura de reacción en la gama de los 316° a los 593°C, preferentemente 371°C - 566°C; (2) una presión en la gama de la atmosférica a la superatmosférica,

por lo general de 1,75 a 70,3 Kg/cm², preferentemente de 3,52 a 52,7 Kg/cm²; (3) una correlación entre la temperatura y presión con la velocidad espacial horaria del líquido (IHSV), generalmente en la gama de 0,1 - 10, preferentemente de 1 - 5, para favorecer cualquier reacción particularmente conveniente como, por ejemplo, la aromatización, isomerización, deshidrogenización o ciclodeshidrogenización; y (4) una relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo en la gama de 1 a 10.

Según la presente invención:

(I) se proporciona una composición catalizadora formada por un componente vehículo y un componente catalítico, siendo el componente vehículo alúmina, con un volumen total de poro de al menos 0,5 cc/g, un contenido de microporos de un tamaño de 80 a 150 Å., preferentemente de 100 a 140 Å., que constituye al menos el 70 %, y preferentemente, al menos alrededor del 85 % del volumen de poros, y con un contenido de macroporos (poros con un diámetro superior a 1.000 Å.) que constituye menos del 3 %, generalmente en la gama de un 0,1 a menos de un 3 %, del volumen de poros, y siendo el componente catalítico al menos un metal noble del grupo VIII, preferentemente platino, siendo acelerado y/o estabilizado el componente catalítico por al menos un material seleccionado entre los metales, óxidos y haluros del grupo de elementos formados por el renio, manganeso, germanio, estaño, cinc y titanio, preferentemente renio, encontrándose presente dicho estabilizador y/o acelerador en una cantidad y forma habituales en los catalizadores de reformado catalítico de hidrocarburos por metal noble que, a excepción del vehículo único presente son conocidos en la técnica de reformado de hidrocarburos, conteniendo dicha composición, sobre base seca, y calculado como metal de un 0,1 a un 3 % en peso del

metal noble y del acelerador, y un contenido total de haluro en la gama del 0,1 al 3 por ciento en peso, estando formado el resto por alúmina; y

5 (II) un proceso de reformado de hidrocarburos realizados en condiciones típicas catalíticas de reformado de hidrocarburos, utilizando un material de hidrocarburo reformable, catalizándose dicho proceso con un catalizador según se define en (III) anterior, preferentemente en el que el componente catalítico es platino estabilizado y/o acelerado por renio y en
10 el que la composición catalizadora contiene una cantidad menor de un haluro, preferentemente cloruro.

Tal como aquí se utiliza, por los términos "reformado catalítico de hidrocarburo" se entiende por definición el reformado habitual en la producción de combustible para motores, por ejemplo, gasolina, de un octanaje mejorado a partir
15 de un material de hidrocarburo reformable.

En un procedimiento preferido de la presente invención, un vehículo catalizador se prepara y se impregna en etapas separadas. Para preparar el vehículo, un polvo de monohidrato de alfa-alúmina, con una granulometría inferior a unas
20 150 micras, se trata mezclando a fondo el polvo con una solución acuosa de ácido nítrico. Para peso de fórmula de la alúmina (Al_2O_3) se utiliza en el tratamiento alrededor de 0,04 equivalente de ácido. El polvo de alúmina tratado tiene la
25 forma de una pasta elaborable.

Después del tratamiento con ácido acuoso del sólido, se mezcla a fondo hidróxido de amonio acuoso con la pasta, en una cantidad equivalente a aproximadamente a un 20 % del hidróxido de amonio necesario para neutralizar totalmente el ácido
30 añadido en el tratamiento anteriormente descrito; es decir,

se añade a la pasta alrededor de 0,008 equivalente del hidróxido por peso de fórmula de la alúmina presente. El contenido de volátiles (material que se desprende durante el secado y la calcinación) del sólido tratado y neutralizado, debe encontrar
5 se en la gama de un 50 a un 70 por ciento en peso. Con la adición y mezcla a fondo del hidróxido de amonio, la pasta cambia en un sólido particulado que fluye libremente, adecuado para alimentar un extrusor.

Para moldear el sólido parcialmente neutralizado en
10 el precursor del vehículo catalizador, se emplea un extrusor. Como variante, y para facilitar la extrusión, puede añadirse a la mezcla precursora una cantidad menor de un detergente, por ejemplo, neodol o similar (vease, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos número 3.804.781). El extruido se di-
15 mensiona convenientemente de manera que se proporcione un vehículo adecuado para su utilización en un proceso de reformado de hidrocarburos, por ejemplo, un diámetro de 1,6 mm y una longitud de aproximadamente 3,2 mm.

El precursor formado se libera del agua mantenida li-
20 bremente por un paso inicial y moderado de secado, por ejemplo, a una temperatura de la gama de 66°C a 260°C. La preparación del vehículo se termina acto seguido por calcinación del extruido seco a una temperatura entre 260°C y 927°C, preferente-
25 mente alrededor de 677°C, en una atmósfera seca o húmeda. El vehículo resultante tiene un volumen de poros de aproximadamen-
te 0,7 cc/g, del que al menos un 85 % se proporciona por poros que tienen un diámetro en la gama de 80 a 150 Å. Los macroporos proporcionan menos de un 1,0 % aproximadamente del volumen de poros. El vehículo sirve como excelente base para un cata-
30 lizador de reformado de hidrocarburos para reformar el mate-

rial reformable.

Las materias primas típicas de hidrocarburo reformable son adecuadas para utilización en este procedimiento y se contemplan para dicho uso. Entre las materias primas representativas se incluyen la nafta con una temperatura de ebullición con límites de 21°C a 288°C, preferentemente de 66°C a 232°C, y sus fracciones, por ejemplo, la nafta de destilación directa, la nafta craqueada térmicamente o craqueada catalíticamente o mezclas de las mismas. La materia prima debe estar libre de azufre, es decir, debe contener menos de 10 ppmw de azufre (calculado como el elemento) y preferentemente menos de 1 ppmw.

SOLIDO PARTICULADO

Con el fin de evitar la presencia de una cantidad apreciable de macroporo (es decir, macroporos suficientes como para constituir el 3 % o más del volumen de poros) en el vehículo y el catalizador producido según la presente invención, la fase sólida tratada debe ser predominantemente (es decir, con un mínimo del 80 por ciento en peso) monohidrato de alfa-alúmina y contener muy poco (menos del 5 por ciento en peso) o nada de los restantes hidratos de alúmina. Preferentemente, y para obtener los mejores resultados, el sólido debe consistir fundamentalmente en el monohidrato. Para obtener los mejores resultados, el sólido debe ser al menos el 99,5 % de alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ pura. Otros materiales de soporte refractarios, tales como el sílice y la magnesia y similares, son coadyuvantes satisfactorios, en la medida en que se necesiten para formar el resto del sólido particulado.

Otro requisito para evitar la formación indeseable de macroporos en el catalizador de la presente invención, se relaciona con la granulometría del sólido tratado. En general, la

presencia de una cantidad apreciable de partículas de tamaño excesivo en la fase sólida lleva a la formación de macroporos en el vehículo. La granulometría del sólido particulado debe encontrarse en la gama de menos de unas 500 micras, preferente-
5 mente de menos de 150 micras. Como variante, y siempre que no sea cómodo determinar el tamaño de un sólido en polvo, puede aplicarse una prueba de dispersión a una muestra del sólido tratado. Esta prueba se describe más adelante en la sección que trata de los ácidos adecuados. Cuando la prueba indica que
10 el sólido particulado será insatisfactorio, podrá tratarse el sólido por cualquier medio adecuado de separación y clasificación de sólidos finamente divididos, o preferentemente por micronización de la materia sólida antes de la fase de tratamiento, por ejemplo, en molino de bolas y similares.

15 El monohidrato de alfa-alúmina requerido para el procedimiento de la presente invención está disponible a partir de una serie de fuentes comerciales. Puede también prepararse deshidratando parcialmente alúmina trihidratada por los procedimientos convencionales. El monohidrato de alfa-alúmina
20 puede prepararse convenientemente por precipitación a partir de una solución de alúmina caliente por combinación con amoníaco o solución de aluminato sódico (véase, por ejemplo, J.A. Lewis y C.A. Taylor, "J. App. Chem.", Vol. 8, 1958 y H. Lehl, "J. Phys. Chem.", Vol. 40, 1936). Una fuente preferida es el mono-
25 nohidrato de alfa-alúmina producido a partir de la hidrólisis de un alcóxido de aluminio ($Al(OR)_3$, donde R es igual o diferente y es un grupo alquilo).

TRATAMIENTO DEL SOLIDO

30 A fin de producir un soporte o vehículo de alúmina que tenga una distribución de tamaño de poros de acuerdo con

la que exige la presente invención, la materia prima de monohidrato de alfa-alúmina debe tratarse con un ácido monobásico adecuado, preferentemente ácido nítrico. Entre otros ácidos útiles se incluyen los ácidos de halógeno ordinarios, por ejemplo, los ácidos fluorhídrico, clorhídrico y bromhídrico. Sorprendentemente, los ácidos sulfúrico y fosfórico (H_3PO_4) no son satisfactorios para la presente finalidad. En el tratamiento, una solución acuosa del ácido se mezcla a fondo con el sólido. La cantidad relativa del ácido necesaria para el tratamiento varía, al parecer según diversas variables, entre las que se incluyen el ácido particular utilizado y, también depende del tamaño del sólido de monohidrato. Se necesita ácido suficiente como para asegurar que menos del 20, y preferentemente menos del 10 por ciento en peso (basándose en la materia prima de monohidrato) de la materia tratada, se sedimenta de una dispersión acuosa del material después del tratamiento. Por lo general, un tratamiento con aproximadamente 0,02 equivalentes de ácido por peso de fórmula de la alúmina es suficiente para realizar la prueba de sedimentación (véase descripción más adelante). En general, la cantidad relativa de ácido exigida en la presente invención se encuentra en la gama de 0,02 a 0,20 equivalentes, obteniéndose los mejores resultados cuando la gama es de 0,02 a 0,12 equivalentes por peso de fórmula de la alúmina. Se pueden utilizar cantidades relativas superiores de ácido, pero, en general, este uso es inconveniente por un número de razones, entre las que se incluyen una formación de sal innecesariamente grande en el paso siguiente de neutralización, y un aumento en los costes.

La prueba de dispersión anteriormente mencionada es un medio útil y seguro para determinar si la materia sólida es

capaz de producir un vehículo prácticamente libre de macroporos. En la prueba, se añade una parte (en peso) del sólido tratado por cuatro partes de agua, y la mezcla resultante se agita vigorosamente. El pH de la mezcla debe encontrarse en la gama de 3,5 a 5,3. Para una materia satisfactoria y una materia tratada, habrá menos de un 20, y preferentemente menos de un 10 por ciento en peso (basándose en la materia sólida) de sólidos sedimentados cuando ha terminado la sedimentación, por lo general en un plazo de unos 10 minutos después de detenida la agitación, encontrándose la mezcla a la temperatura ambiente.

La concentración del ácido en la solución utilizada para el tratamiento puede variar, y se determina por el contenido de volátiles necesario para la mezcla en el paso de tratamiento de ácido. El contenido necesario de volátiles se determina fundamentalmente por el tipo de equipo de mezcla empleado. Es fundamental una mezcla íntima de ácido e hidrato de alúmina.

NEUTRALIZACION

La materia prima tratada con ácido es satisfactoria para la producción de un vehículo acabado prácticamente libre de macroporos. No obstante, no es satisfactoria para la producción de un vehículo catalizador con un volumen apropiado de poros para ser utilizado en la preparación del catalizador de reformado deseado. Un vehículo catalizador de reformado satisfactorio y un catalizador deben tener un volumen de poros de al menos 0,5 cc/g, y preferentemente de un mínimo de 0,65 cc/g. Sorprendentemente, y dentro de los límites aquí especificados, cuanto mayor es el volumen de poros, siempre que la distribución de microporos y el contenido de macroporos sean sa-

tisfactorios, más eficaz es el catalizador. A fin de conseguir un volumen útil de poros y proporcionar una distribución adecuada de microporos, según exigen el vehículo y catalizador acabados, debe neutralizarse una fracción apreciable del ácido mezclado en la materia tratada, con una base de nitrógeno que haya sido mezclada a fondo en la materia prima por una mezcla intensiva.

Tal como aquí se utiliza, por el término "base de nitrógeno" se entiende una base de la fórmula R_3N y la forma hidróxido correspondiente, R_3HNOH , en donde los grupos R son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo formado por el hidrógeno y los grupos alquilo, que tienen un contenido de átomos de carbono en la gama de 1 a 3, ambos inclusive. Se prefiere el amoniaco acuoso.

La cantidad de base de nitrógeno que debe utilizarse para la neutralización, varía según una serie de factores, entre los que se incluyen el ácido que hay que neutralizar y la base de nitrógeno que va a emplearse. Por lo general, para cada equivalente del ácido empleado en el tratamiento, se necesita al menos un 0,1 equivalente de la base. El uso de una cantidad relativamente superior de la base es cada vez más conveniente hasta un determinado punto. A continuación, es indeseable el uso de una cantidad relativamente mayor. En general, se obtienen resultados en términos del vehículo acabado, cuando la cantidad relativa de la base por equivalente del ácido se encuentra en la gama de 0,1 a 1,2 equivalentes. Cuando esta relación es de aproximadamente 1,6, el vehículo resultante suele ser insatisfactorio.

La base de nitrógeno se añade convenientemente a la materia tratada en forma de solución acuosa. La concentración

de esta solución puede variar en una amplia gama. Se determina por el contenido de volátiles necesario para el procedimiento particular de moldeo que se emplee. (Véase la definición del contenido de volátiles en la sección siguiente). Expuesto brevemente, por diferencia existe una cantidad definida de agua disponible a efectos de solución como vehículo para el ácido o la base de nitrógeno según la presente invención. Preferentemente la mayor parte (55-90 %) de esta agua se añade como disolvente para el ácido en el primer paso de tratamiento. El resto (10-45 %) se añade como disolvente para la base de nitrógeno. Cuando se utiliza para la neutralización amoniaco acuoso, la base preferida, el amoniaco concentrado comercial (por ejemplo, amoniaco acuoso al 28 %) y sus diluciones moderadas son particularmente convenientes para su utilización según la presente invención.

La naturaleza de la mezcla resultante de la neutralización de la materia tratada, varía, según su contenido de volátiles. Puede ser un sólido fluido o una pasta viscosa. En la forma preferida, requerida para uso como materia extruible, se trata de un sólido fluible con un contenido de volátiles en la gama del 50 al 70 por ciento en peso. Si se prepara en este punto una pasta con una parte de mezcla y cuatro partes de agua, el pH de la pasta o del lodo debe encontrarse en la gama de 5,5 a 7,5.

CONTENIDO DE VOLATILES

El término "volátiles", tal como aquí se utiliza, representa el material que se desprende durante el secado a temperatura elevada ($\geq 482^{\circ}\text{C}$). Por lo tanto, los volátiles en general, están constituidos por agua, ácido vaporizado y amoniaco y los productos de la disociación y/o asociación de los

5 mismos. Aunque no se emitirá toda el agua disponible cuando se calcina a 927°C a 482°C se desprenderán casi la totalidad de los volátiles. A efectos prácticos, el contenido de volátiles puede determinarse a partir de una agregación del agua de hidratación del monohidrato de alúmina y el ácido, el amoniac y agua añadida durante las fases de tratamiento con ácido y neutralización. El contenido de volátiles de la mezcla en cada fase de la preparación viene dictado fundamentalmente por el equipo que se vaya a utilizar para la mezcla o el moldeado. El contenido de volátiles durante las fases de tratamiento con ácido y neutralización es por su parte poco importante, a condición de que se consiga una mezcla a fondo. El contenido de volátiles antes del moldeo es también poco importante por lo que a la invención se refiere, y puede variar ampliamente según el requisito del procedimiento del moldeo que se emplee.

MOLDEO

20 Para formar el precursor del vehículo catalizador a partir de la materia prima sólida tratada y neutralizada, se pueden emplear una serie de procedimientos de moldeo. Entre ellos se incluyen el secado en bandeja y la calcinación seguido por trituración y tamizado, granulización, extrusión y similares. El moldeo se efectúa preferentemente por extrusión. En este caso, el producto de neutralización debe tener un contenido de volátiles en la gama de aproximadamente el 50 al 70 por ciento en peso, preferentemente de un 55 a un 65 por ciento en peso. Las dimensiones en general de los vehículos acabados se pretende que sean las empleadas ordinariamente en la técnica de elaboración del petróleo, incluidos los que se emplean normalmente para las operaciones de lecho fijo y de lecho de lodo.

SECADO Y CALCINADO

5 En la producción del vehículo acabado, los pasos de secado y calcinación del presente procedimiento, se realizan en general a temperaturas en la gama de 66 a 927°C. El precursor del vehículo formado se libera de agua no combinada y mantenida libremente por calentamiento inicial moderado, por ejemplo, una temperatura en la gama de 66 a 260°C. Después del secado, se realiza la calcinación en una atmósfera seca ó húmeda, a una temperatura en la gama de 260 a 927°C, preferentemente alrededor de 677°C.

10 El presente procedimiento da lugar a la producción de vehículos catalizadores de densidad moderada a baja, fundamentalmente alúmina, con más del 97 % de su volumen de poros en la zona de microporos; y, en el modo preferido, da lugar por lo general a vehículos que tienen aproximadamente el 99 % de su volumen de poros en la zona de microporos.

20 Se prefiere utilizar un catalizador hecho de alúmina que tenga más del 70 % de su volumen de poros en poros de 80 a 150 Å., y más preferentemente de 100 a 140 Å de diámetro y menos del 3 % de su volumen total de poros en poros con un diámetro superior a 1.000 Å= aún más preferentemente, menos del 1 % de su volumen total de poros en poros superiores a 1.000 Å de diámetro. La total evitación de la producción de macroporos en la preparación del vehículo de la presente invención es conveniente, pero muy difícil. Por lo general, los vehículos de la presente invención tienen un contenido de macroporos que se encuentra en la gama de un 0,1 a menos del 3 % del volumen de poros. En la Tabla I siguiente se dan las distribuciones completas del tamaño de poros preferidos:

T A B L A I

DISTRIBUCION PREFERIDA DEL TAMAÑO DE POROS (1)

PARA EL SOPORTE DEL CATALIZADOR

5	Volumen de po- ros cc/g	% de Volumen Total de Poros					
		<u>En Diámetro de Poros, Angstroms</u>					
		<u><80</u>	<u>80-150</u>	<u>100-140</u>	<u>150-1.000</u>	<u>>1.000</u>	
	Gama más amplia preferi- da	0,5-1,1	<20	>70	-	<20	<3
10	Gama más estrecha preferi- da	0,65-0,85	<10	85	>65	<5	<1

(1) Determinado por el procedimiento del porosímetro de mercurio.

15 PREPARACION DEL CATALIZADOR

Los vehículos catalizadores de la presente invención son útiles, en general, como soportes para la preparación de catalizadores de elaboración de hidrocarburos para los que conviene un soporte del tipo de alúmina. Estos vehículos son especialmente adecuados, para su utilización en la preparación de catalizadores de reformado de hidrocarburos por metal noble del Grupo VIII y acelerados. El vehículo, después de su calcinación, se impregna con el componente de metal noble y el componente acelerador, por cualquier procedimiento adecuado y habitual. Es decir, salvo por el uso del único componente vehículo de la presente invención, la preparación de la composición catalizadora de la presente invención puede efectuarse por los procedimientos ordinarios o habituales de impregnación o coimpregnación del vehículo, conocidos para la producción de catalizadores de metal noble acelerados del Grupo VIII. Entre las

20

25

30

descripciones representativas de estos procedimientos, se incluyen las descripciones de la Patente de los Estados Unidos nº 2.838.375 (Teter, J.W., et al.); Patente de los Estados Unidos Nº. 3.846.343 (Erickson, H. et al.); y Patente de los Estados Unidos nº 3.415.737 (Kluksdahl, H.E.) y otras exposiciones similares.

En una preparación representativa de la composición catalizadora de la presente invención, el vehículo calcinado se coimpregna por el método de relleno de poros con una solución acuosa de ácidos cloroplatínico, perrénico y clorhídrico, suficiente para proporcionar una composición seca que contenga calculado como metal, un 0,3 por ciento en peso de cada uno de platino y renio y un 1,7 por ciento en peso de cloruro. Después de secado, el sólido impregnado se calcina en aire húmedo a una temperatura en la gama de 593 a 760°C, preferentemente a unos 677°C, durante un determinado período, hasta que la composición resultante contenga alrededor de un 0,3 por ciento en peso de cada uno del platino y el renio y alrededor de un 1,0 por ciento en peso de cloruro.

EJEMPLOS 1 a 3

PREPARACION DEL VEHICULO

Los siguientes ejemplos comparativos se ofrecen a título de ilustración y en absoluto como limitación de la invención.

En el ejemplo siguiente, se prepararon los vehículos I, II y III. La materia sólida fué un monohidrato de alfa-alúmina con una granulometría en la gama inferior a unas 150 micras, y un contenido de volátiles de aproximadamente un 25 por ciento en peso. En cada caso se extruyó la materia prima (el material extruido tenía un tamaño nominal de 1,59 mm), se secó

durante 2 horas a unos 204°C en una corriente (566 dm³/hora) de aire seco, y se calcinó elevando la temperatura a 816°C y continuando con la corriente de aire seco durante cuatro horas. En la Tabla II se enumeran las cantidades relativas de los componentes empleados para las preparaciones de vehículos, y en la Tabla III las propiedades porosas de los vehículos acabados.

T A B L A II

	<u>Vehículo</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
10	Materia sólida, g	500	500	500
	Al ₂ O ₃ , g	375	375	375
	H ₂ O, g	125	125	125
	Agua, g	345	360 (1)	345
	Acido Nítrico (2),ml	7	1,35	20
15	HNO ₃ , g	7	1,35	20
	H ₂ O, g	3	0,55	8
	Amoniaco acuoso	No	No	Si
	NH ₃ , g			4,3
	H ₂ O, g			212 (3)
20	Extruido			
	Contenido de volátiles,	56	56	66

% en peso

(1) Contenía 8 g de glicérido, un adyuvante para la extrusión.

(2) Peso específico 1,42 g/cc

25 (3) Incluye 175 ml de agua necesaria para elevar el contenido de volátiles a un nivel apropiado para la extrusión.

T A B L A III

PROPIEDADES POROSAS DE VEHICULOS DE ALUMINA PREPARADOS A PARTIR DE MONOHIDRATO DE ALFA-ALUMINA

Vehí- culo	Densidad de partí- culas g/cc	Volumen de po- ros g/cc	Porcentaje del Volumen total de poros. En poros de diámetro			
			<80 ^o Å	80-150 ^o Å	150-1000 ^o Å	>1000 ^o Å
I	1,46	0,406	74,2	23,5	2,0	0,3
II	1,31	0,495	27,2	55,5	6,5	10,8
III	1,06	0,701	3,1	94,7	2,1	0,1

Los anteriores ejemplos de vehículos (I, II y III) son útiles para ilustrar la presente invención. El vehículo I tiene una densidad elevada (alrededor de 1,5 g/cc) y un contenido demasiado grande de poros con un diámetro de poros inferior a 80^oÅ. El contenido de poros con un diámetro de poros inferior a 80 Å es igualmente inaceptable para el vehículo II, y su contenido de macroporos supera el 3 %. Sorprendentemente, como muestra el vehículo III, el uso secuencial de una cantidad relativamente importante del ácido y una cantidad de hidróxido de amonio equivalente a una neutralización del 80 % del ácido, da lugar a propiedades porosas muy diferentes. Sólo el vehículo III se adapta a todas las especificaciones exigidas a un vehículo catalizador perfeccionado según la presente invención.

EJEMPLO 4

Se prepararon vehículos representativos, especialmente adecuados para su utilización en la preparación del catalizador de reformado de la presente invención, al igual que en los ejemplos 1-3, excepto que: (1) las relaciones molares entre el ácido nítrico y la alúmina fueron de 0,03 a 0,045,

respectivamente, y (2) las relaciones equivalentes entre el amoníaco y el ácido nítrico fueron de 0,15 a 0,35, respectivamente, en la fase de neutralización de la preparación del vehículo. Los vehículos resultantes mostraron unas distribuciones excelentes del tamaño de poros y proporcionaron catalizadores de reformación de cualidades superiores. La distribución del tamaño de poros para los vehículos (designados catalizadores C, C' y C'') se compara con el vehículo para un catalizador de reformación convencional (catalizador B) en la Tabla IV siguiente:

T A B L A IV

% de Volumen Total de Poros

<u>CATALIZADOR</u>	<u>C</u>	<u>C'</u>	<u>C''</u>	<u>B</u>
Volumen total de poros cc/g	0,68	0,67	0,79	0,60
Gama de diámetro de poros Å.				
0 - 40	Nº 0	Nº 0	Nº 0	Nº 0
40 - 50	Nº 0	Nº 0	Nº 1,5	Nº 0
40 - 60	0,5	Nº 0	2,0	Nº 0
40 - 70	1,5	1,5	4,0	3,5
40 - 80	4,5	3,5	7,0	9
40 - 90	9,5	7,5	11	33,5
40 - 100	15,5	10,5	14	60
40 - 110	31	16,5	18,5	76,5
40 - 120	78	34,5	29	78,5
40 - 130	91	79	56,5	79
40 - 140	93,5	89,5	60,5	79
40 - 150	94	92	85	79
40 - 300	96,5	99	95	81
40 - 1.000	99	99	98,5	83,5

TABLA IV (Continuación)

<u>CATALIZADOR</u>	<u>C</u>	<u>C'</u>	<u>C''</u>	<u>B</u>
80 - 150	89,5	88,5	78	70
100 - 140	78	79	46,5	19
>1.000	1	1	1,5	16,5

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una comparación entre el catalizador de la presente invención y dos catalizadores convencionales en términos de duración del catalizador y de rendimiento en porcentaje de volumen líquido del producto C₅+

En estos dibujos, que representan la:

Comparación de catalizadores en una prueba de duración acelerada; siendo las condiciones de la prueba: 14,0 Kg/cm², nafta pesada conteniendo parafina y asfalto, clara con un octanaje de investigación de 102; significan:

- 1) = Catalizador A;
- 2) = Catalizador B;
- 3) = Catalizador C;
- 4) = Temperatura del catalizador, °C;
- 5) = Producción de C₅+, % en volumen; y
- 6) = Tiempo de duración, Horas.

En los ejemplos siguientes se muestran datos que comparan los rendimientos de tres catalizadores de reformación (1) un catalizador de platino monometálico (Catalizador A), (2) un catalizador acelerado convencional de renio (Catalizador B), y (3) un catalizador según la presente invención (Catalizador C). Cada uno de los dos últimos catalizadores contiene un 0,3 por ciento en peso de platino y renio y va apoyado en un vehículo de alúmina. Los apoyos de los Catalizadores

A y B son vehículos convencionales de alúmina con propiedades porosas como el ejemplo B, Tabla IV, mientras que para el Catalizador C es el nuevo vehículo de alúmina con propiedades porosas como en el ejemplo C, Tabla IV.

5 EJEMPLOS 5 - 7

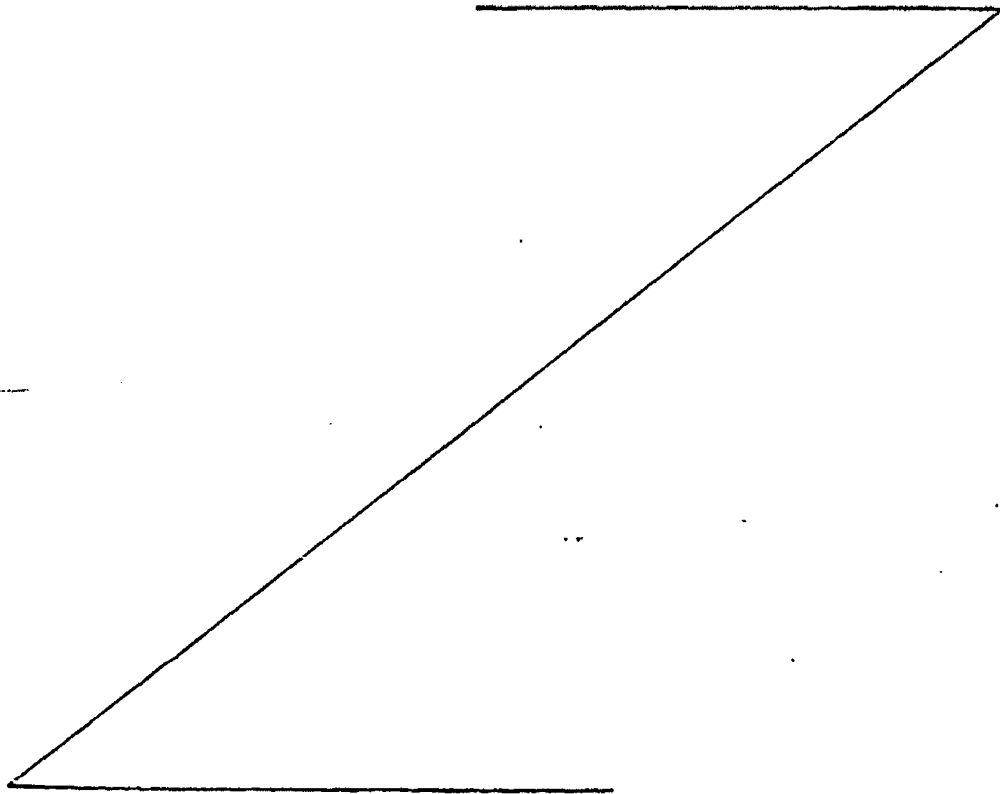
En estos ejemplos, una nafta pesada con parafina y asfalto se somete a una prueba acelerada de duración a una presión de 11,0 Kg/cm², obteniéndose un reformado claro con un octanaje de investigación (RON) de 102. En la Figura 1 se muestran los resultados para cada catalizador probado.

Estos datos muestran que un catalizador de platino monometálico, el Catalizador A, se desactiva rápidamente y muestra una importante disminución en el rendimiento de C₅+ a medida que pasa el tiempo en la corriente. La adición de cantidades aceleradoras y/o estabilizadoras de renio al platino, da lugar a una mayor duración, multiplicándose incluso por cuatro para el catalizador B y por seis para el Catalizador C. Este último Catalizador muestra también, en general, sobre el Catalizador B un rendimiento líquido de C₅+ algo superior, y debido a su mejor estabilidad al rendimiento, un rendimiento de producto líquido bastante superior a la media. Otra ventaja del Catalizador C sobre los Catalizadores A y B se encuentra en el factor de costo. El catalizador C tiene una menor densidad que cualquiera de los Catalizadores A o B. En consecuencia, el coste del platino y renio por unidad de volumen de reactor cargado con catalizador es inferior cuando se utiliza el Catalizador C. La superioridad del catalizador C, proporcionando menos metal noble por unidad de volumen de reactor, es realmente inesperada.

30 Las anteriores ejemplos demuestran las ventajas que

se proporcionan a la técnica del reformado con el uso del nuevo y perfeccionado catalizador de la presente invención, incluyendo: (1) una mejor selectividad, (2) una mayor duración (un menor porcentaje de incrustación), (3) un menor coste de catalizador. Existen relativas ventajas de rendimiento para el catalizador de la presente invención, debido a su excelente estabilidad y selectividad, sobre todo en el caso de una planta de reformatión diseñada como nueva, en la que puede aprovecharse la ventaja del funcionamiento eficaz de la reformatión en la gama de 70,0 a 35,1 Kg/cm².

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para el reformado catalítico de hidrocarburos, caracterizado porque comprende reformar una materia prima de hidrocarburos, en presencia de un catalizador de reformado catalítico que comprende un componente vehículo y un componente catalítico, caracterizado porque dicho componente vehículo comprende fundamentalmente alúmina que tiene: (1) un volumen de poros de al menos 0,65 cc/g, (2) un contenido de microporos con un tamaño en la gama de 80 a 150 Å de diámetro que
10 constituye al menos el 70% de dicho volumen de poros y (3) un contenido de poros con un diámetro superior a 1000 Å que constituye de un 0,1 a un 3% de dicho volumen de poros; siendo dicho componente catalítico por al menos un material seleccionado entre los metales, óxidos y haluros del grupo de elemento formado por el renio, manganeso, germanio, estaño, cinc y titanio; con
15 teniendo dicha composición, sobre base seca y calculado como metal, además de dicha alúmina, una cantidad de un 0,1 a un 3 por ciento en peso aproximadamente del citado metal noble, una cantidad en la misma gama de haluro a una temperatura comprendida
20 entre 316 y 593°C, preferentemente entre 371 y 566°C a una presión comprendida entre presión atmosférica y 70,3 atmósferas, preferentemente comprendido entre 3,52 y 52,7 atmósferas, con una correlación entre la temperatura y presión con la velocidad espacial horaria del líquido comprendida entre 0,1 y 10,
25 preferentemente entre 1 y 5, y una relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo comprendida entre 1 y 10.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque los microporos del catalizador tienen un tamaño en la gama de 100 a 140 Å y constituyen al menos un 70% de dicho volumen de poros.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte

rizado porque el vehículo del catalizador está formado fundamentalmente por alúmina, el metal noble es platino y el acelerador es renio.

5 4.- Procedimiento para el reformado catalítico de hidrocarburos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

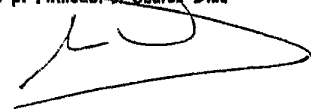
Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

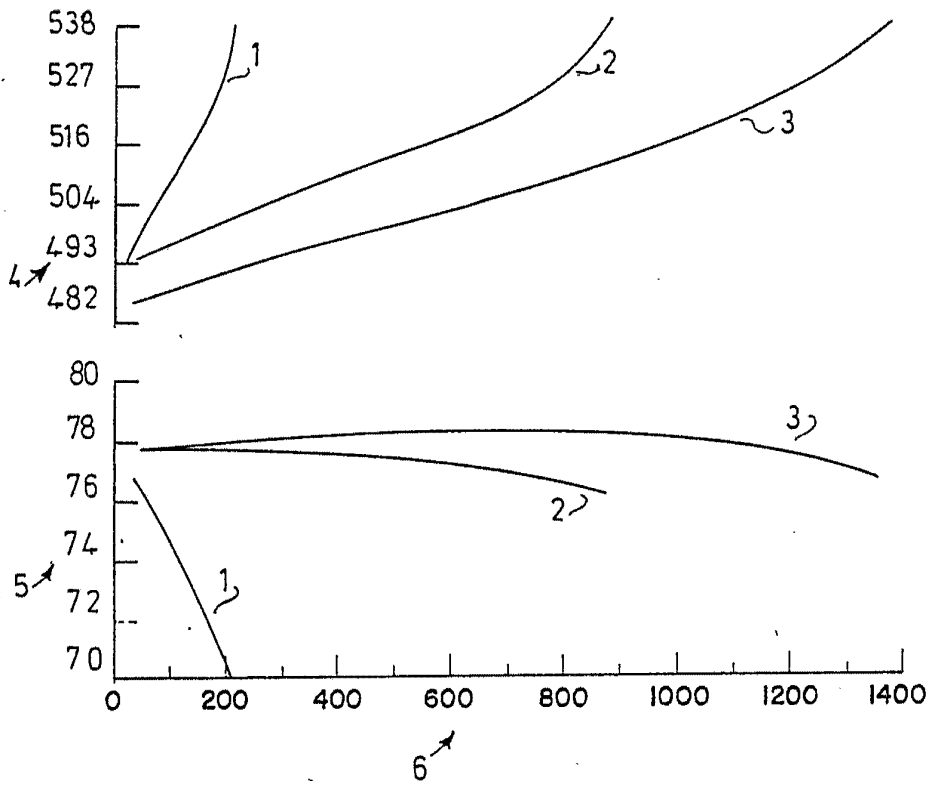
Madrid, 28 OCT. 1978

CHEVRON RESEARCH COMPANY

J. N. GOMEZ-ACEROS Y POMBO

p. p. Firmador J. Suarez Diaz





ESCALA
VARIABLE
20 OCT. 1977

Dr. Ing. Alejandro J. Suarez Diaz