

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	469550	
23	FECHA DE PRESENTACION	
	8-5-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 F. ORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
31 NUMERO	9-5-77	EE.UU.
795.055		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UN HIDROCARBURO"		
71 SOLICITANTE (S)		
UCP INC. (Case 1770)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ten UCP Plaza, Algonquin & Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.		
72 INVENTOR (ES)		
George John Antos, John Chandler Hayes, Roy Thomas Mitsche		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.898)		

ABV./

**POOR
QUALITY**

Case 1770

1

Memoria Descriptiva

El objeto de la presente invención es una nueva composición catalítica multimetálica ácida sulfurada selectivamente, que tiene actividad, selectividad y resistencia a la desactivación excepcionales cuando se emplea en un procedimiento de conversión de hidrocarburos que requiere un catalizador que tenga tanto una función de hidrogenación-deshidrogenación como una función de formación de ion carbonio. La presente invención, de un modo más preciso, implica una nueva composición catalítica mul-

10

1 timetálica ácida sulfurada selectivamente de función doble
que, de modo absolutamente sorprendente, permite una mejo-
ra sustancial en procedimientos de conversión de hidrocar-
buros que han utilizado tradicionalmente un catalizador de
5 función doble que contiene un metal del grupo del platino.
De acuerdo con otro aspecto, la presente invención abarca
los procedimientos mejorados que se logran con el uso de
una composición catalítica ácida sulfurada selectivamente
que comprende una combinación de cantidades catalíticamen-
10 te efectivas de un componente metálico del grupo del pla-
tino, un componente de renio sulfurado, y un componente
halogenado con un material soporte poroso formado a partir
de una alúmina de Ziegler; específicamente, un procedimien-
to de reformación mejorado que utiliza el presente catali-
15 zador para mejorar las características de actividad, selec-
tividad y estabilidad.

Composiciones que tienen una función de hidroge-
nación-deshidrogenación y una función de formación de ion
carbonio son ampliamente utilizadas hoy día como cataliza-
20 dores, especialmente en la industria del petróleo y la in-
dustria petroquímica, a fin de acelerar las reacciones de
conversión de los hidrocarburos. Generalmente, se cree que
la función de formación de ion carbonio está asociada con
un material que actúa como ácido, del tipo de los óxidos
25 refractarios porosos y adsorbentes que se utiliza como so

1 temperatura más baja. Otro ejemplo adicional, es un proce-
dimiento de hidroisomerización en el que una fracción hi-
drocarburada que es relativamente rica en compuestos para-
5 finicos de cadena recta se pone en contacto con estos ca-
talizadores para producir una corriente de salida rica en
compuestos isoparafínicos.

Tiene una importancia crítica el hecho de que el
catalizador de función doble exhibe no sólo la capacidad
de realizar inicialmente sus funciones especificadas, sino
10 también que tiene la capacidad de realizarlas satisfacto-
riamente durante períodos de tiempo prolongados. Los tér-
minos analíticos utilizados en la técnica para medir el
grado en que un catalizador particular desempeña sus fun-
ciones propuestas en un ambiente de reacción entre hidro-
15 carburos particular son la actividad, selectividad, y es-
tabilidad.

Para fines de descripción en esta memoria, estos
términos se definen convenientemente para un material de
carga dado como sigue: (1) la actividad es una medida de
20 la aptitud del catalizador para convertir los reactivos
hidrocarburados en productos a un nivel de severidad espe-
cificado (donde nivel de severidad significa las condicio-
nes utilizadas -esto es, la temperatura, presión, tiempo
de contacto, y presencia de diluyentes tales como hidróge-
25 no); (2) la selectividad se refiere a la cantidad de pro-

1 ducto o productos deseado(s) obtenida con relación a la
cantidad de reactivos cargada o convertida; (3) la estabi-
lidad hace referencia a la velocidad de cambio con el tien-
po de los parámetros de actividad y selectividad evidente-
5 mente, implicando la velocidad más baja el catalizador más
estable. En un procedimiento de reformación, por ejemplo,
la actividad se refiere corrientemente a la cantidad de
conversión que tiene lugar para un material de carga dado
a un nivel de severidad especificado, y se mide típicamen-
10 te por el número de octano de la corriente de producto
 C_5^+ ; la selectividad se refiere a la cantidad de rendimien-
to en C_5^+ , con relación a la cantidad de la carga que se
obtiene en el nivel particular de actividad o severidad;
y la estabilidad se iguala típicamente a la velocidad de
15 cambio con el tiempo de actividad, medida por el número
de octano del producto C_5^+ , y de la selectividad, medida
por el rendimiento en C_5^+ . Realmente, la última definición
no es estrictamente correcta, dado que generalmente un pro-
cedimiento de reformación continuo se realiza de tal mane-
20 ra que se obtenga un producto C_5^+ de octano constante ajus-
tándose continuamente el nivel de severidad para alcanzar
este resultado; y además, el nivel de severidad usualmente
se varía para este procedimiento ajustando la temperatura
de conversión en la reacción de tal modo que, de hecho, la
25 velocidad de cambio de la actividad encuentra respuesta en

1 la velocidad de cambio de las temperaturas de conversión,
y los cambios en este último parámetro se toman habitual-
mente como indicativos de la estabilidad de la actividad.

5 La causa principal de la desactivación o ines-
tabilidad de un catalizador de función doble se asocia al
hecho de que se forma coque sobre la superficie del cata-
lizador durante el curso de la reacción. En otros términos,
el comportamiento de un catalizador de función doble es
sensible a la presencia de depósitos carbonosos o coque
10 sobre la superficie del catalizador. De acuerdo con ello,
el mayor problema con el que se enfrentan quienes traba-
jan en este campo de la técnica es el desarrollo de compo-
siciones catalíticas más activas y/o selectivas que no
sean tan sensibles a la presencia de estos materiales car-
15 bonosos y/o tengan la capacidad de reducir la velocidad
de formación de estos materiales carbonosos sobre el cata-
lizador. En particular, para un procedimiento de reforma-
ción, el problema se expresa típicamente en términos de
desplazar y estabilizar la relación rendimiento en C_5^+
20 octano al nivel de severidad más bajo posible siendo el
rendimiento en C_5^+ representativo de la selectividad y
siendo el octano proporcional a la actividad.

25 Se ha encontrado ahora una composición catalíti-
ca multimetálica ácida sulfurada selectivamente de función
doble que posee características mejoradas de actividad,

1 selectividad y estabilidad con relación a catalizadores
similares de la técnica anterior cuando se emplea en un
procedimiento para la conversión de hidrocarburos del tipo
de los que han utilizado hasta ahora composiciones catalí-
5 ticas ácidas de función doble que contienen un metal del
grupo del platino tales como procedimientos para isomeri-
zación, hidroisomerización, deshidrogenación, desulfura-
ción, desnitrogenación, hidrogenación, alcoholación, des-
alcoholación, desproporcionamiento, polimerización, hidro-
10 desalcoholación, transalcoholación, ciclación, deshidro-
ciclación, craqueo, hidrocraqueo, halogenación, reforma-
ción, y procedimientos similares. En particular, se ha es-
tablecido ahora que un catalizador ácido sulfurado selec-
tivamente que comprende una combinación de cantidades cata-
15 líticas efectivas de un componente metálico del grupo
del platino, un componente sulfurado de renio y un compo-
nente halogenado con un material soporte poroso formado a
partir de alúmina de Ziegler, puede permitir que la reali-
zación de procedimientos de conversión de hidrocarburos
que utilizan catalizadores de función doble se mejore sus-
20 tancialmente si los componentes metálicos están dispersa-
dos de modo relativamente uniforme por todo el material so-
porte de alúmina de Ziegler y si sus estados de oxidación
se ajustan de tal modo que sustancialmente la totalidad
25 del componente del grupo del platino está presente en el

1 estado metálico elemental y una porción sustancial del com-
ponente de renio se mantiene en un estado sulfurado a lo
largo de toda la duración del procedimiento de conversión
de los hidrocarburos. Un ejemplo específico de la presen-
5 te invención comprende la utilización de una combinación
de cantidades catalíticamente efectivas de un componente
de platino, un componente de renio sulfurado y un componen-
te de cloruro con un material soporte de alúmina de Zie-
gler como catalizador en un procedimiento de reformación
10 de hidrocarburos, en el que los componentes metálicos es-
tán dispersados de modo relativamente uniforme por todo
el material soporte de alúmina de Ziegler, el catalizador
está sulfurado selectivamente de tal modo que sustancial-
mente la totalidad del sulfuro está asociada con el compo-
15 nente de renio, y en el que el estado sulfurado del compo-
nente de renio se mantiene continuamente a lo largo de to-
da la duración del procedimiento de reformación. En el ca-
so de un procedimiento de reformación, las ventajas princi-
pales asociadas con el uso de la presente invención com-
20 prenden: (1) la operación de una manera estable (particu-
larmente en lo que se refiere al rendimiento en C_5+) en
una operación a severidad alta; por ejemplo, un procedi-
miento de reformación a presión baja o moderada diseñado
para producir un reformado C_5+ que tiene un octano neto de
25 aproximadamente 100 por el método F-1; (2) una actividad

1 sustancialmente aumentada para la reacción de elevación
del número de octano junto con una mayor estabilidad del
rendimiento en C_5+ con relación al comportamiento de los
5 sistemas catalíticos bimetalicos de platino-renio sobre
alúmina convencional de la técnica anterior como se ilus-
tra en la Patente de EE.UU. Nº 3.415.737; y (3) una mayor
tolerancia a los contaminantes de azufre en el material
de carga unida a una selectividad muy aumentada para los
rendimientos en C_5+ y la producción de hidrógeno con rela-
10 ción al comportamiento del sistema catalítico de platino-
renio sin sulfurar sobre alúmina de Ziegler como se des-
cribe en las Patentes de EE.UU. Números 3.852.190 y
4.012.313. En resumen, la presente invención implica el
descubrimiento de que la adición de una combinación de un
15 material soporte de alúmina de Ziegler y un componente de
renio sulfurado a un catalizador de conversión de hidro-
carburos ácido de función doble que contiene un componen-
te del grupo del platino puede permitir que las caracte-
rísticas de comportamiento del catalizador resultante sean
20 mejoradas bruscamente y de modo notable si se cumplen las
limitaciones que se especifican más adelante en cuanto a
cantidades de ingredientes, sulfuración selectiva del com-
ponente de renio, estado de oxidación del componente del
grupo del platino y distribución del componente metálico
25 en el material soporte de alúmina de Ziegler.

1 La alúmina de Ziegler utilizada adecuadamente
como soporte para platino y renio, resulta ser notablen-
te más activa para las reacciones de conversión de hidro-
carburos en comparación con un catalizador similar prepa-
5 rado sobre un soporte de alúmina convencional si el cata-
lizador basado en la alúmina de Ziegler cumple las pres-
cripciones especificadas en esta memoria. Se cree que es-
ta actividad incrementada es debida a una mayor interac-
ción de los restos metálicos con el material soporte y a
10 la consiguiente mejor dispersión de estos restos metáli-
cos por todo el soporte. Se cree que la mayor interacción
es causada por la presencia de mayor número de puntos de
intercambio de ion en la alúmina de Ziegler en comparación
con un soporte de alúmina convencional y/o por la forma-
15 ción de enlaces más fuertes entre los restos metálicos y
los puntos de intercambio de ion en la alúmina de Ziegler
en comparación con los soportes de alúmina convencionales.
La evidencia de este efecto singular con el sistema cata-
lítico de la presente invención es esencialmente doble:
20 (1) un catalizador de platino-renio basado en alúmina de
Ziegler exhibe mayor resistencia a la sinterización a tem-
peraturas elevadas; y (2) la actividad de hidrogenolisis
de este sistema catalítico está notablemente incrementada
con relación al mismo sistema catalítico preparado sobre
25 un soporte de alúmina convencional. Debe observarse, por

1 supuesto, que el uso de alúmina de Ziegler en un sistema
catalítico de platino-renio ha sido recomendado por la téc-
nica anterior (específicamente en las Patentes de EE.UU.
Números 3.852.190 y 4.012.313), pero los operarios en cues-
5 tión de dicha técnica anterior no lograron observar una
mayor actividad para este sistema catalítico y notaron sim-
plemente una ventaja en estabilidad, quizás debido a su
incapacidad para conseguir una dispersión apropiada de los
restos metálicos sobre el soporte del catalizador o por el
10 hecho de que su trabajo se limitó a un sistema catalítico
no sulfurado. Cualquiera que sea la razón, se ha comproba-
do ahora que el azufre produce también un efecto original
sobre este sistema catalítico. La anterioridad principal
de la técnica anterior acerca del uso del azufre en cone-
15 xión con un sistema catalítico de platino-renio sobre alú-
mina convencional es la Patente de EE.UU. No 3.415.737
(Kluksdahl), que enseña a evitar el uso de azufre en este
tipo de sistema catalítico, excepto para el propósito muy
limitado de prevenir un embalamiento durante la puesta en
20 marcha. Kluksdahl indica además que cualquier cantidad de
azufre utilizada durante la puesta en marcha con un siste-
ma de platino-renio convencional se separa del catalizador
durante el período inicial de reformación, y que el azufre
sólo puede mantenerse sobre este tipo de sistema catalíti-
25 co por adición continua de azufre. Kluksdahl continúa ad-

1 virtiendo acerca de las muchas consecuencias adversas de
la presencia continua de azufre para este tipo de sistema
catalítico, y explica que su invención implica el manteni-
5 miento de los restos de platino y de renio en su cataliza-
dor en el estado metálico durante el curso del procedimien-
to de conversión de hidrocarburos. En acusado contraste
con la doctrina de Kluksdahl acerca del efecto adverso del
azufre en un sistema catalítico de platino-renio sobre alú-
mina convencional, se ha encontrado ahora que el manteni-
10 miento continuo de azufre en un sistema catalítico de pla-
tino-renio basado en alúmina de Ziegler es altamente bene-
ficioso si el azufre se aplica en la cantidad correcta y
si el azufre se distribuye sobre los restos metálicos de
la manera que se especifica más adelante. Para el sistema
15 catalítico basado en alúmina de Ziegler de la presente in-
vención, los descubrimientos de los autores de dicha inven-
ción son que la presencia de azufre actúa para incrementar
el rendimiento medio en C_5^+ y la estabilidad del rendimien-
to en C_5^+ y para estabilizar el sistema catalítico global
20 en un nivel de actividad notablemente aumentado con rela-
ción al sistema catalítico de platino-renio convencional
propuesto por Kluksdahl. Ventajas adicionales de la presen-
te invención son una desmetilación reducida y disminución
asimismo de otras reacciones de hidrogenólisis durante el
25 curso del procedimiento de conversión de hidrocarburos,

1 una mayor tolerancia a los contaminantes de azufre en el
material de carga hidrocarburado y una estabilidad global
notablemente mayor de la operación del procedimiento. Es-
tas ventajas se manifiestan particularmente en las áreas
5 de rendimiento en C_5+ y pureza del hidrógeno para una ope-
ración de reformación catalítica con el presente cataliza-
dor en comparación con los resultados obtenidos con un
sistema de platino-renio sin sulfurar sobre alúmina de Zie-
gler.

10 De acuerdo con ello, la presente invención com-
prende una composición catalítica para conversión de hi-
drocarburos, ácida y sulfurada selectivamente, que compren-
de un material soporte poroso formado a partir de alúmina
de Ziegler que contiene, sobre una base elemental, 0,01 a
15 2% en peso de un metal del grupo del platino, 0,01 a 2%
en peso de renio y 0,1 a 10% en peso de halógeno; donde
el metal del grupo del platino y el renio están dispersa-
dos uniformemente por todo el material soporte de alúmina
porosa; donde sustancialmente la totalidad del metal del
20 grupo del platino está presente en el estado metálico ele-
mental; donde la composición contiene azufre en la forma
de sulfuro en cantidades al menos suficientes para propor-
cionar una relación atómica de azufre a renio a 0,5:1 de
tal modo que una porción sustancial del renio se mantiene
en un estado sulfurado y donde el estado sulfurado del com-

25

25048

1 ponente de renio se mantiene continuamente a lo largo de la duración del procedimiento de conversión de hidrocarburos en el que se utiliza el catalizador.

5 La invención contempla además un procedimiento para la conversión de un hidrocarburo que comprende poner en contacto el hidrocarburo en condiciones de conversión de hidrocarburos con la composición catalítica ácida sulfurada selectivamente antes indicada.

10 Preferiblemente, la composición catalítica contendría 0,05 a 1% en peso de metal del grupo del platino, 0,05 a 1% en peso de renio y 0,5 a 1,5% en peso de halógeno.

15 La invención contempla también un procedimiento para preparar el catalizador multimetálico ácido sulfurado selectivamente citado anteriormente que comprende un material soporte poroso formado a partir de alúmina de Ziegler que tiene combinadas con él cantidades catalíticamente efectivas de un componente del grupo del platino, un componente de renio sulfurado y un componente de halógeno.

20 Considerando en primer lugar el polvo de alúmina cristalina singular a partir del cual se fabrica el material soporte utilizado en la presente invención, éste se ha caracterizado en las Patentes de EE.UU. Núms. 3.852.190 y 4.012.313 como un subproducto de una reacción de síntesis de alcoholes superiores de Ziegler como se describe en

25

25048

1 la Patente de EE.UU. Nº 2.892.858, de Ziegler. Para fines
de simplificación, se utiliza en esta memoria la denomina-
ción "alúmina de Ziegler" para identificar este material.
Actualmente es asequible de la Conoco Chemical Division
5 of Continental Oil Company, bajo la marca comercial Cata-
pal. Este material es una alfa-alúmina monohidratada de
pureza extremadamente alta (boehmita) que, según se ha de-
mostrado, después de calcinación a temperatura elevada pro-
duce una gamma-alúmina de alta pureza. Es asequible comer-
cialmente en tres formas: (1) Catapal SB -un polvo secado
10 por pulverización que tiene una superficie específica tí-
pica de 250 m²/g; (2) Catapal NG -una alúmina secada en
horno rotativo que tiene una superficie específica típica
de 180 m²/g; y (3) Dispall M -un producto dispersable fina-
mente dividido que tiene una superficie específica típica
15 de aproximadamente 185 m²/g. Para los fines de la presente
invención, el material de partida preferido es el polvo se-
cado por pulverización, Catapal SB. Este polvo de alfa-alú-
mina monohidratada puede convertirse en un material de ca-
talizador adecuado de acuerdo con cualquiera de los méto-
dos conocidos por los expertos en la técnica de fabrica-
ción de materiales soporte para catalizadores. Pueden for-
marse partículas esféricas del material soporte, por ejem-
plo, a partir de esta alúmina de Ziegler por: (1) conver-
20 sión del polvo de alfa-alúmina monohidratada en un sol de

1 alúmina por reacción con un ácido peptizante adecuado y
agua y, después de ello, vertido por goteo de una mezcla
del sol resultante y un agente de gelificación en un baño
5 de aceite para formar partículas esféricas de un gel de
alúmina que se convierten fácilmente en un material soporte
de gamma-alúmina por métodos conocidos; (2) formación
de un producto extruido a partir del polvo por métodos es-
tablecidos, y volteo posterior de las partículas del pro-
ducto extruido sobre un disco rotativo hasta que se for-
10 man partículas esféricas que pueden secarse y calcinarse
luego para formar las partículas deseadas del material so-
porte esférico; y (3) mojado del polvo con un agente pepti-
zante adecuado y volteo posterior de las partículas del
polvo para formar masas esféricas del tamaño deseado. Es-
15 te polvo de alúmina puede conformarse también en cualquier
otra forma o tipo deseados de material soporte conocido
por los expertos en la técnica, tales como varillas, pí-
ldoras, bolitas, tabletas, gránulos, formas extruidas y
otras formas análogas por métodos bien conocidos por los
20 expertos en la técnica de formación de materiales soporte
para catalizadores. El tipo preferido de material soporte
para la presente invención es una pieza extruida cilíndri-
ca que tiene un diámetro de 0,8 a 3,2 mm (especialmente
1,6 mm) y una relación de longitud a diámetro de 1:1 a 5:1,
25 siendo especialmente preferida una relación 2:1. La forma

1 de pieza extruida especialmente preferida del material so-
porte se prepara preferiblemente mezclando el polvo de alú-
mina con agua y un agente peptizante adecuado tal como áci-
do nítrico, ácido acético, nitrato de aluminio y material
5 análogo hasta que se forma una pasta susceptible de ser
extruida. La cantidad de agua añadida para formar la pasta
es típicamente suficiente para dar una pérdida por calcina-
ción (PPC) a 500°C de 45 a 65% en peso, siendo especialmen-
te preferido un valor de 55% en peso. Por otra parte, la
10 velocidad de adición del ácido es generalmente suficiente
para proporcionar 2 a 7% en peso del polvo de alúmina li-
bre volátil utilizado en la mezcla, siendo especialmente
preferido un valor de 3 a 4%. La pasta resultante se extru-
ye después a través de una matriz de tamaño adecuado para
15 formar partículas extruidas. Estas partículas se secan lue-
go a una temperatura de 260 a 427°C durante un período de
0,1 a 5 horas, y posteriormente se calcinan a una tempera-
tura de 482 a 816°C durante un periodo de 0,5 a 5 horas pa-
ra formar las partículas extruidas preferidas del material
20 soporte de alúmina de Ziegler. El material soporte de alú-
mina de Ziegler puede contener proporciones menores de
otros óxidos inorgánicos refractarios bien conocidos tales
como sílice, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxi-
do de cromo, óxido de berilio, óxido de vanadio, óxido de
25 cesio, óxido de hafnio, óxido de zinc, óxido de hierro,

1 óxido de cobalto, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido
de torio, y materiales análogos que pueden mezclarse con
la pasta extruible antes de la extrusión. Del mismo modo,
5 aluminosilicatos zeolíticos cristalinos tales como mordeni-
ta y/o faujasita existentes en estado natural o preparados
por síntesis, bien sea en la forma hidrógeno o en una for-
ma que haya sido tratada con un catión multivalente, tal
como una tierra rara, pueden incorporarse en este material
soporte por mezclado de partículas finamente divididas de
10 los mismos en la pasta extruible antes de su extrusión. El
material soporte preferido es alúmina de Ziegler sustan-
cialmente pura que tiene una densidad de granel aparente
de 0,6 a 1 g/cm³ (especialmente 0,7 a 0,85 g/cm³), una su-
perficie específica de 150 a 280 m²/g (preferiblemente 185
15 a 235 m²/g), y un volumen de poros de 0,3 a 0,8 cm³/g.

Un primer ingrediente esencial del presente ca-
talizador es el componente del grupo del platino. Esto es,
se pretende abarcar el uso de platino, iridio, osmio, rute-
nio, rodio, paladio, o mezclas de los mismos, como un pri-
mer componente de la presente composición. Es una caracte-
rística esencial de la presente invención que sustancial-
mente la totalidad de este componente del grupo del plati-
no exista en la composición catalítica final en el estado
metálico elemental. Mezclas particularmente preferidas de
20 estos metales son platino e iridio, y platino y rodio.
25

1 Este componente del grupo del platino se puede
incorporar en la composición catalítica de cualquier mane-
ra que dé como resultado una distribución relativamente
5 uniforme de dicho componente en el material soporte, tal
como coprecipitación o cogelificación, coextrusión, inter-
cambio iónico, o impregnación. El método preferido de pre-
paración del catalizador implica la utilización de un com-
puesto soluble y descomponible del metal del grupo del pla-
tino para impregnar el material soporte de alúmina de Zie-
10 gler de una manera relativamente uniforme. Por ejemplo,
este componente puede añadirse al soporte mezclando éste
con una solución acuosa de ácido cloroplatínico o cloro-
irídico o cloropaládico. Pueden emplearse otros compues-
tos o complejos solubles en agua de metales del grupo del
15 platino en las soluciones de impregnación, e incluyen clo-
roplatinato de amonio, ácido bromoplatínico, tricloruro
de platino, tetracloruro de platino hidratado, dicloruro
de platino-diclorocarbonilo, dinitrodiaminoplatino, tetra-
nitroplatinato(II) de sodio, cloruro de paladio, nitrato
20 de paladio, sulfato de paladio, hidróxido de diaminpalad-
dio(II), cloruro de tetraaminpaladio(II), cloruro de he-
xaamin-rodio, cloruro de rodio-carbonilo, tricloruro de
rodio hidratado, nitrato de rodio, hexacloro-rodato(III)
de sodio, hexanitro-rodato(III) de sodio, tribromuro de
25 iridio, dicloruro de iridio, tetracloruro de iridio, he-

1 xanitroiridato(III) de sodio, cloroiridato de potasio o
de sodio, oxalato de potasio y rodio, etc. Se prefiere la
utilización de un compuesto de cloruro de platino, iridio,
5 rodio o paladio, tal como ácido cloroplatínico, cloroirí-
dico, o cloropaládico o tricloruro de rodio hidratado, ya
que ello facilita la incorporación tanto de los componen-
tes del grupo del platino como de al menos una pequeña can-
tidad del componente de halógeno en una sola etapa. Se aña-
den también generalmente cloruro de hidrógeno, ácido nítri-
10 po, o ácidos análogos a la solución de impregnación a fin
de facilitar ulteriormente la incorporación del componente
de halógeno y la distribución uniforme de los componentes
metálicos por todo el material soporte. Adicionalmente, se
prefiere en general impregnar el material soporte de alú-
15 mina de Ziegler después que el mismo se ha calcinado, con
objeto de minimizar el riesgo de que se pierdan por lavado
los valiosos compuestos de platino o paladio; sin embargo,
en algunos casos, puede ser ventajoso impregnar el material
soporte de alúmina de Ziegler cuando se halla en un estado
20 gelificado, de pasta plástica, o secado.

Un segundo ingrediente esencial de la composición
catalítica multimetálica ácida de la presente invención es
un componente de renio sulfurado. Aunque este componente
puede incorporarse inicialmente en la presente composición
25 en muchas formas descomponibles diferentes, el descubri-

1 miento básico de los autores de la presente invención es
que un estado altamente ventajoso y catalíticamente activo
para este componente en un procedimiento para la conver-
sión de hidrocarburos con el presente material soporte de
5 alúmina de Ziegler es el estado sulfurado. Por consiguien-
te, es una característica clave de la presente invención
el que una porción sustancial del componente de renio exis-
ta en la composición catalítica final en un estado sulfu-
rado. Más específicamente, se incorpora suficiente azufre
10 en la forma de sulfuro en la composición catalítica para
dar como resultado una relación atómica de azufre a renio
de al menos 0,5:1 y preferiblemente de 0,5:1 a 1,5:1, o
mayor. Las etapas de oxidación, reducción y sulfuración
selectiva descritas subsiguientemente que se llevan a cabo
15 en la preparación de la presente composición catalítica
están diseñadas específicamente para asegurar que se con-
siga este estado de renio sulfurado para este componente.
Se obtienen los resultados óptimos cuando la composición,
antes de la sulfuración selectiva, contiene la totalidad
20 del componente de renio en el estado metálico elemental,
facilitando así la conversión rápida y completa del mismo
en la forma de renio sulfurado deseada en la etapa de sul-
furation descrita subsiguientemente. Todas las pruebas de
que se dispone indican que el procedimiento de preparación
25 preferido descrito específicamente en el Ejemplo I da como

1 resultado un catalizador que tiene una porción sustancial
del renio contenido en él en el estado sulfurado. El compo-
nente de renio sulfurado puede utilizarse en la composi-
5 ción de esta invención en cualquier cantidad que sea cata-
líticamente efectiva, siendo la cantidad preferida de apro-
ximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso de aquella,
calculada sobre una base elemental. Típicamente, se obtie-
nen los resultados óptimos con aproximadamente 0,05 a apro-
ximadamente 1% en peso de renio. Se prefiere seleccionar
10 la cantidad específica de renio como función de la canti-
dad del componente del grupo del platino sobre una base
atómica de tal modo que la composición posea una relación
atómica de renio a metal del grupo del platino de 0,05:1 a
10:1 y especialmente 0,2:1 a 5:1.

15 Este componente de renio puede incorporarse en
la composición catalítica de cualquier manera que dé como
resultado una dispersión relativamente uniforme del renio
por todo el material soporte tal como por coprecipitación,
intercambio iónico, coextrusión, cogelificación o impregna-
20 ción. Además, se puede añadir en cualquier etapa de la pre-
paración de la composición, bien sea durante la prepara-
ción del material soporte de alúmina de Ziegler o después
de ella, y el método preciso de incorporación utilizado no
se considera crítico. Sin embargo, se obtienen los resulta-
25 dos óptimos cuando el componente de renio está distribuido

1 de modo relativamente uniforme por todo el material soporte
de alúmina de Ziegler en un tamaño de partícula relati-
vamente pequeño, y los procedimientos preferidos son los
que se sabe dan como resultado una composición que tiene
5 esta distribución relativamente uniforme. Un procedimiento
aceptable para la incorporación de este componente de re-
nio en la composición implica la adición del componente de
renio a la pasta de alúmina de Ziegler extruible antes de
la extrusión para formar el material extruido preferido.
10 Este procedimiento comprende usualmente la adición de un
compuesto soluble y descomponible de renio tal como ácido
perrénico o una de sus sales a la mezcla de alúmina de Zieg-
ler, agua y agente peptizante bien sea antes o después
que dicha mezcla se haya transformado en una pasta extrui-
15 ble. La mezcla resultante del componente de renio y la pas-
ta de alúmina de Ziegler se acaba luego en forma de par-
tículas extruidas por etapas convencionales de extrusión,
secado y calcinación. Una forma especialmente preferida de
incorporación de este componente en la composición de la
20 presente invención es una etapa de impregnación en la que
el material soporte de alúmina de Ziegler poroso se impreg-
na con una solución que contiene renio adecuada bien sea
antes, durante o después de la calcinación del material
soporte. Las soluciones de impregnación preferidas son so-
25 luciones acuosas de compuestos de renio descomponibles so-

1 lubles en agua tales como perrenato de amonio, perrenato
de sodio, perrenato de potasio, oxiclورو de potasio y
renio, hexacloro-renato(IV) de potasio, cloruro de renio,
5 heptóxido de renio, y compuestos análogos. Se obtienen
ordinariamente los resultados óptimos cuando la solución
de impregnación es una solución acuosa de ácido perrénico.
Este componente puede añadirse al material soporte bien
sea antes o simultáneamente con el componente del grupo
del platino. Se consiguen usualmente los resultados ópti-
10 mos cuando este componente se añade simultáneamente con
el componente del grupo del platino. De hecho, se obtienen
resultados excelentes con un procedimiento de impregnación
en una sola etapa utilizando una solución ácida acuosa que
15 contiene ácido cloroplatínico, ácido perrénico y ácido
clorhídrico para impregnar un material extruido calcinado
que se ha formado a partir de la alúmina de Ziegler de la
manera previamente descrita.

El componente de halógeno de la composición ca-
talítica multimetálica ácida sulfurada selectivamente de
20 la presente invención es sumamente esencial cuando el ca-
talizador ha de utilizarse para reformación. Aunque la na-
turalaleza exacta de la química de la asociación del compo-
nente de halógeno con el material soporte no se conoce to-
talmente, es habitual en la técnica referirse al componen-
25 te de halógeno como si estuviera combinado con el material

1 soporte o con los otros ingredientes del catalizador en
forma del haluro. Este halógeno combinado puede ser flúor,
cloro, yodo, bromo, o mezclas de los mismos. De entre és-
tos, se prefiere el flúor, y particularmente el cloro, pa-
5 ra los fines de la presente invención. El halógeno se pue-
de añadir al material soporte de alúmina de Ziegler de
cualquier manera adecuada, bien sea durante la preparación
del soporte o antes o después de la adición de los otros
componentes. Por ejemplo, el halógeno se puede añadir, en
10 cualquier etapa de la preparación del material soporte o
al material soporte calcinado, como una solución acuosa
de un compuesto adecuado y descomponible que contiene ha-
lógeno tal como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidró-
geno, bromuro de hidrógeno, cloruro de amonio, etc. El
15 componente de halógeno o una porción del mismo, puede com-
binarse con el material soporte durante la impregnación
de este con los componentes del grupo del platino y el re-
nio; por ejemplo, mediante la utilización de una mezcla
de ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno. En otras
20 situaciones, el polvo de alúmina de Ziegler puede impreg-
narse con halógeno antes de la transformación del mismo
en el material soporte, o puede utilizarse un hidrácido
halogenado tal como ácido clorhídrico como el agente pep-
tizante en el procedimiento de extrusión previamente des-
crito. Para la reformación, el halógeno se combinará con
25

1 el material soporte en una cantidad suficiente para dar
como resultado una composición final que contenga aproxi-
madamente 0,1 a aproximadamente 3,5%, y preferiblemente
aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso de ha-
5 lógeno, calculado sobre una base elemental. En las reali-
zaciones de isomerización o hidrocraqueo, se prefiere ge-
neralmente utilizar cantidades relativamente mayores de
halógeno en el catalizador -que llegan hasta aproximada-
mente 10% en peso de halógeno calculado sobre una base
10 elemental, y más preferiblemente, aproximadamente 1 a apro-
ximadamente 5% en peso. Debe entenderse que el nivel espe-
cificado de componente de halógeno en el catalizador de la
presente invención puede conseguirse o mantenerse durante
el uso en la conversión de hidrocarburos por adición con-
15 tínua o periódica a la zona de reacción de un compuesto
descomponible que contiene halógeno tal como un cloruro or-
gánico (p. ej. dicloruro de etileno, tetracloruro de car-
bono, cloruro de terc.butilo) en una cantidad de aproxima-
damente 1 a 100 partes por millón (ppm) en peso de la ali-
20 mentación hidrocarburada, y preferiblemente de aproximada-
mente 1 a 10 ppm en peso.

En las realizaciones de la presente invención en
las que la presente composición catalítica multimetálica
sulfurada selectivamente se utiliza para la deshidrogena-
25 ción de hidrocarburos deshidrogenables o para la hidroge-

1 nación de hidrocarburos hidrogenables, se prefiere incluir
un componente de metal alcalino o alcalino-térreo en la
composición en una cantidad suficiente para hacer la com-
5 posición catalítica resultante no ácida y minimizar el com-
ponente de halógeno. Más exactamente, este ingrediente op-
cional se selecciona entre el grupo constituido por los
compuestos de los metales alcalinos -cesio, rubidio, pota-
sio, sodio, y litio- y los compuestos de los metales al-
calino-térreos -calcio, estroncio, bario y magnesio. Gene-
10 ralmente, se obtienen resultados satisfactorios en estas
realizaciones cuando este componente constituye 0,1 a 5%
en peso de la composición, calculado sobre una base ele-
mental. Este componente opcional de metal alcalino o al-
calino-térreo se puede incorporar en la composición de
15 cualquier forma adecuada, prefiriéndose la impregnación
a partir de una solución acuosa de un compuesto adecuado
descomponible y soluble en agua.

Un ingrediente opcional para el catalizador mul-
20 timetálico sulfurado selectivamente de la presente inven-
ción es un componente de haluro metálico de Friedel-Crafts.
Este ingrediente es particularmente útil en las realiza-
ciones de conversión de hidrocarburos de la presente in-
vención en que se prefiere que el catalizador utilizado
tenga una función ácida o de craqueo intensa asociada con
25 él, por ejemplo, una realización en la que los hidrocarbu-

1 ros han de ser sometidos a hidrocraqueo o isomerización con
el catalizador de la presente invención. Los haluros metá-
licos adecuados del tipo Friedel-Crafts incluyen cloruro
de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro férrico, bromuro
5 férrico, cloruro de zinc, y compuestos análogos, dando or-
dinariamente los resultados óptimos los haluros de aluminio
y en particular el cloruro de aluminio. Generalmente, este
ingrediente opcional se puede incorporar en la composición
de la presente invención por cualquiera de los métodos con-
10 vencionales para añadir haluros metálicos de este tipo;
sin embargo, se obtienen ordinariamente los resultados óp-
timos cuando el haluro metálico se sublima sobre la super-
ficie del material soporte de acuerdo con el método prefe-
rido descrito en la Patente de EE.UU. Nº 2.999.074. El com-
15 ponente puede generalmente utilizarse en cualquier canti-
dad que sea catalíticamente efectiva, siendo preferido ge-
neralmente un valor seleccionado dentro del intervalo que
va desde 1 a 100% en peso referido al material soporte.

20 Cualesquiera que sean los detalles del modo en
que se combinan los componentes del catalizador con el ma-
terial soporte de alúmina de Ziegler, el catalizador final
se secará generalmente a una temperatura de 93 a 316°C du-
rante un período de típicamente 1 a 24 horas o más, y final-
mente se calcinará u oxidará a una temperatura de 371 a
25 593°C en una atmósfera de aire u oxígeno durante un período

1 de 0,5 a 10 horas o más con el fin de convertir sustancialmente la totalidad de los componentes metálicos en la forma de óxido correspondiente. Dado que se utiliza en el catalizador un componente de halógeno, los resultados óptimos se obtienen generalmente cuando el contenido de halógeno del catalizador se ajusta durante la etapa de oxidación por inclusión de un halógeno o un compuesto que contiene halógeno tal como HCl o una sustancia productora de HCl en la atmósfera de aire u oxígeno utilizada. En particular, cuando el componente de halógeno del catalizador es cloro, se prefiere utilizar una relación molar de agua a HCl de 5:1 a 100:1 durante al menos una porción de la etapa de oxidación con objeto de ajustar el contenido de cloro final del catalizador dentro de un intervalo de 0,1 a 3,5% en peso. Preferiblemente, la duración de esta etapa de halogenación es de 1 a 5 horas.

La composición catalítica oxidada resultante se somete preferiblemente a una etapa de reducción sustancialmente exenta de agua antes de la etapa de sulfuración selectiva que se describe más adelante en esta memoria. Esta etapa de reducción está destinada a reducir sustancialmente la totalidad del componente del grupo del platino y el componente de renio al correspondiente estado metálico elemental y asegurar una dispersión relativamente uniforme y finamente dividida del componente metálico en todo

1 el material soporte de alúmina de Ziegler. Preferiblemente
se utiliza hidrógeno sustancialmente puro y seco (esto es,
con menos de 20 ppm en volumen de agua) como agente reduc-
tor en esta etapa. El agente reductor se pone en contacto
5 con el catalizador oxidado en condiciones que incluyen una
temperatura de reducción de 316 a 649°C, y un período de
tiempo de 0,5 a 10 o más horas efectivas para reducir sus-
tancialmente la totalidad del componente del grupo del pla-
tino y el componente de renio al estado metálico elemental.
10 Esta etapa de pre-reducción puede llevarse a cabo in situ
como parte de un procedimiento de puesta en marcha para
un procedimiento de conversión de hidrocarburos utilizando
el catalizador de la presente invención si se toman las
precauciones apropiadas para presecar esta instalación has-
15 ta un estado sustancialmente exento de agua y si se emplea
un gas de reducción que contiene hidrógeno sustancialmente
exento de agua.

Una característica clave de la presente inven-
ción implica un procedimiento de sulfuración selectivo por
20 el cual una porción sustancial del componente de renio con-
tenido en el catalizador de la presente invención se con-
vierte en un estado sulfurado mientras que sustancialmente
la totalidad del componente del grupo del platino se man-
tiene en el estado metálico elemental. Esta etapa de sul-
furación selectiva se lleva a cabo preferiblemente sobre
25

1 la composición catalítica resultante de la etapa de reduc-
ción. En algunos casos, puede ser posible realizar esta
etapa de sulfuración sobre la composición catalítica oxi-
5 dada directamente con reducción selectiva simultánea o
subsiguiente del componente del grupo del platino. Esta
etapa de sulfuración selectiva puede realizarse en cierto
número de formas diferentes. En un modo, puede llevarse
a cabo antes del uso del presente catalizador en la con-
versión de hidrocarburos por sulfuración selectiva del ca-
10 talizador reducido obtenido en la etapa de reducción. En
otro modo, puede llevarse a la práctica durante la puesta
en marcha del procedimiento por adición de un reactivo de
sulfuración al reactor que contiene el catalizador reduci-
do. Y todavía en otro modo de operación, puede realizarse
15 en cualquier momento después que el procedimiento que uti-
liza el catalizador descrito anteriormente en esta memoria
se ha puesto en marcha y se ha llevado a las condiciones
de conversión de hidrocarburos. En todos los casos, este
procedimiento de sulfuración selectiva implica preferible-
20 mente los siguientes elementos comunes: (1) un reactivo
de sulfuración descomponible adecuado que contiene azufre
y que no contiene oxígeno y es capaz de convertir un me-
tal en un sulfuro metálico cuando se ponen ambos en contac-
to en condiciones de sulfuración; (2) condiciones de sulfu-
25 ración que incluyen una temperatura de 10 a 593°C (preferi-

1 blemente de 343 a 566°C), un tiempo de contacto de 0,1 a
100 horas (preferiblemente 0,5 a 50 horas), y una presión
suficiente para proporcionar un contacto razonablemente
satisfactorio entre el catalizador a sulfurar y el reacti-
5 vo de sulfuración; y (3) una cantidad de azufre incorpora-
da en el catalizador que es suficiente para convertir al
menos una porción sustancial del componente de renio cata-
líticamente asequible en un estado sulfurado generalmente,
esto requiere una cantidad que es sustancialmente menor
10 que la cantidad estequiométrica para la formación del sul-
furo de renio a partir de la totalidad del renio contenido
en el catalizador y que es típicamente suficiente para pro-
porcionar una relación atómica de azufre a renio de al me-
15 nos 0,5:1 y más preferiblemente de 0,5:1 a 1,5:1. Debe ob-
servarse que una característica crucial del presente pro-
cedimiento de sulfuración implica ajustar cuidadosamente
la cantidad de azufre presente en el catalizador de la pre-
sente invención de tal modo que sustancialmente la totali-
dad del mismo esté asociada con el componente de renio y
20 nada de azufre esté asociado con el componente del grupo
del platino. Se ha comprobado ahora que este último obje-
tivo se consigue preferiblemente según una de dos maneras.
En primer lugar, puesto que el renio tiene mayor afinidad
para el azufre que un metal del grupo del platino, el re-
25 nio sulfurado no se descompondrá en una proporción impor-

1 tante en condiciones para las cuales un sulfuro del grupo
del platino se descompondrá completamente; por esta razón,
el estado deseado se puede conseguir por adición de sulfuro
5 en una cantidad que excede de la cantidad necesaria para
formar la combinación renio-azufre deseada, y separación
posterior del exceso por una etapa adecuada de descomposición
del sulfuro del grupo del platino tal como sometiendo el catalizador
sobresulfurado a una operación de separación con hidrógeno exento
10 de azufre o una mezcla de hidrógeno exento de azufre e hidrocarburos
a una temperatura de 371 a 593°C hasta que ya no se detecta desprendi-
miento de sulfuro de hidrógeno. La segunda manera implica el reconoci-
miento de que una reacción observable en un procedimiento para la
15 conversión de hidrocarburos catalizado por renio metálico elemental
es la hidrogenólisis de los hidrocarburos para producir metano; por
consiguiente, la cantidad de azufre a añadir puede determinarse
poniendo en marcha un procedimiento de conversión de hidrocarburos
con el catalizador sin sulfurar y comprobando la producción
20 de metano (bien sea por sí mismo o manifestado en la pureza
del hidrógeno del gas de recirculación) a medida que se añade el
reactivo de sulfuración a la zona de reacción en cantidades
relativamente pequeñas. La cantidad correcta de azufre en el
catalizador se alcanza entonces exactamente en el momento en que
25 la producción de metano ya no

1 responde a una adición ulterior de azufre; es decir, cuando ha descendido a un valor marginal relativamente bajo. En todo caso, el reactivo de sulfuración usado se selecciona preferiblemente entre los materiales siguientes: sulfuro de hidrógeno, mercaptanos alifáticos tales como etil-

5 -mercaptano, propil-mercaptano, terc.butil-mercaptano, etileno-bimercaptano; mercaptanos aromáticos tales como tiofenol y derivados; mercaptanos nafténicos; sulfuros alifáticos; disulfuros alifáticos; ditiocácidos alifáticos;

10 tionaldehidos y tiocetonas alifáticos; y compuestos similares que contienen azufre. El reactivo de sulfuración preferido es sulfuro de hidrógeno. Debe entenderse que una vez que se alcanza el estado de renio sulfurado en el catalizador de la presente invención, el mismo es relativamente estable, particularmente cuando el renio está dispersado uniformemente sobre el material soporte como en el caso presente; sin embargo, está dentro del alcance de la presente invención la adición continua o periódica de una

15 cantidad muy pequeña de azufre a la zona de reacción que contiene el presente catalizador sulfurado selectivamente a fin de mantener el estado deseado de renio sulfurado normalmente, esto lleva consigo la adición del reactivo de sulfuración en una cantidad suficiente para proporcionar

20 0,1 a 20 ppm en peso de azufre en el material de carga hidrocarburado y, preferiblemente, 0,2 a 10 ppm en peso. En

25

1 el modo de operación en el que la etapa de sulfuración se
realiza mientras que el procedimiento de conversión de hi-
drocarburos que utiliza el presente catalizador está sien-
do puesto en marcha o ha estado en operación durante cier-
5 to tiempo, el reactivo de sulfuración puede añadirse al ma-
terial de carga, a la corriente de hidrógeno cargada al
procedimiento, a ambos, o bien se puede añadir independien-
temente al reactor que contiene el catalizador.

De acuerdo con la presente invención, un mate-
10 rial de carga hidrocarburado e hidrógeno se ponen en con-
tacto con el presente catalizador multimetálico ácido sul-
furado selectivamente en una zona de conversión de hidro-
carburos. Este contacto puede realizarse utilizando el ca-
talizador en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho
15 móvil, un sistema de lecho fluidizado, o en una operación
de tipo por cargas; sin embargo, teniendo en cuenta el
riesgo de pérdidas por rozamiento del valioso catalizador
y las bien conocidas ventajas operativas, se prefiere uti-
lizar un sistema de lecho fijo o un sistema de lecho mó-
20 vil en fase densa tal como se muestra en la Patente de
EE.UU. N.º 3.725.249. Se considera también que la etapa de
contacto puede verificarse en presencia de una mezcla fí-
sica de partículas del catalizador de la presente inven-
ción y partículas de un catalizador de función doble con-
25 vencional de la técnica anterior. En un sistema de lecho

1 fijo, un gas rico en hidrógeno y el material de carga se
precalientan por cualquier medio de calentamiento adecua-
do a la temperatura de reacción deseada y se hacen pasar
5 del catalizador multimetálico ácido sulfurado selectiva-
mente. Por supuesto, debe entenderse que la zona de conver-
sión puede estar constituida por uno o más reactores sepa-
rados con medios adecuados entre ellos para asegurar que
se mantenga la temperatura de conversión deseada a la en-
10 trada de cada reactor. Es importante también observar que
los reactivos pueden ponerse en contacto con el lecho de
catalizador según una modalidad de flujo ascendente, des-
cendente o radial, prefiriéndose ésta última. Además, los
reactivos pueden encontrarse en la fase líquida, en una
15 fase mixta líquido-vapor, o en fase de vapor cuando se po-
nen en contacto con el catalizador, obteniéndose los re-
sultados óptimos en la fase de vapor.

En el caso en que el catalizador multimetálico
ácido sulfurado selectivamente de la presente invención
20 se utilice en una operación de reformación, el sistema de
reformación comprenderá típicamente una zona de reforma-
ción que contiene uno o más lechos fijos o lechos móviles
en fase densa de los catalizadores. En un sistema de lecho
múltiple, está, por supuesto, dentro del alcance de la pre-
25 sente invención el utilizar el presente catalizador en me-

1 nos de la totalidad de los lechos, utilizándose un catali-
zador convencional de función doble en el resto de los le-
chos. Esta zona de reformación puede estar constituida por
5 uno o más reactores separados con medios de calentamiento
adecuados intercalados entre ellos para compensar la natu-
raleza endotérmica de las reacciones que tienen lugar en
cada lecho del catalizador. La corriente de alimentación
hidrocarburada que se carga a este sistema de reformación
comprenderá fracciones hidrocarburadas que contienen para-
10 finas y naftenos que hierven dentro del intervalo de la ga-
solina. Los materiales de carga, preferidos son aquéllos que
están constituidos esencialmente por naftenos y parafinas,
aunque en algunos casos pueden estar presentes también ar-
máticos y/u olefinas. Esta clase preferida incluye gasoli-
15 nas de destilación directa, gasolinas naturales, gasolinas
sintéticas, gasolinas reformadas parcialmente, y análogas.
Por otra parte, es frecuentemente ventajoso cargar gasoli-
nas craqueadas térmica o catalíticamente o fracciones de
las mismas que hierven a temperatura más alta. Pueden uti-
20 lizarse también con ventaja mezclas de gasolinas de desti-
lación directa y craqueadas. El material de carga de gaso-
lina puede ser una gasolina de rango de destilación total
que tiene un punto de ebullición inicial comprendido en-
tre 10 y 66°C y un punto de ebullición final comprendido
25 dentro del intervalo de 163 a 218°C, o bien puede ser una

1 fracción seleccionada de ella, la cual será generalmente
una fracción que hierve a temperatura más alta a la que
se hace referencia comúnmente como una nafta pesada -por
ejemplo, una nafta que hierve en el intervalo de C₇ a
5 204°C. En algunos casos, es también ventajoso cargar hidro-
carburos puros o mezclas de hidrocarburos que se hayan ex-
traído de destilados hidrocarbурados -por ejemplo, parafi-
nas de cadena recta- que deban convertirse en aromáticos.
Se prefiere que estos materiales de carga se traten por
10 métodos de pretratamiento catalíticos convencionales ta-
les como hidro-refino, hidrot ratamiento, hidrod esulfura-
ción, etc., para separar sustancialmente la totalidad de
los contaminantes sulfurados, nitrogenados, y productores
de agua de aquéllos y saturar cualesquiera olefinas que
15 puedan estar contenidas en ellos.

En otras realizaciones de conversión de hidrocar-
buros, el material de carga será del tipo convencional uti-
lizado habitualmente para la clase particular de conver-
sión de hidrocarburos de que se trate. Por ejemplo, en una
20 realización de isomerización típica, el material de carga
puede ser un material parafínico rico en parafinas norma-
les de C₄ a C₈, o un material rico en butano, o un mate-
rial rico en n-hexano, o una mezcla de xilenos isómeros,
o un material que contenga olefinas, etc. En una realiza-
25 ción de deshidrogenación, el material de carga puede ser

1 cualquiera de los hidrocarburos deshidrogenables conocidos
tales como un compuesto alifático que contenga de 2 a 30
átomos de carbono por molécula, una parafina normal de C_4
a C_{30} , un alcohol aromático de C_8 a C_{12} , un nafteno, y si-
5 milares. En las realizaciones de hidrocrqueo, el material
de carga será típicamente un gasoil, un aceite de ciclo pe-
sado craqueado, etc. Adicionalmente, alcohol aromáticos,
olefinas y naftenos pueden isomerizarse convenientemente
por utilización del catalizador de la presente invención.
10 Análogamente, hidrocarburos puros o hidrocarburos sustan-
cialmente puros pueden convertirse en productos más valio-
sos por utilización del catalizador multimetálico ácido de
la presente invención en cualquiera de los procedimientos
de conversión de hidrocarburos, conocidos en la técnica,
15 que utilizan un catalizador de función doble.

En una realización de reformación, se prefiere
generalmente utilizar la nueva composición catalítica mul-
timetálica ácida selectivamente sulfurada en un ambiente
sustancialmente exento de agua. Es esencial para la conse-
20 cución de esta condición en la zona de reformación el con-
trol del nivel de agua presente en el material de carga y
en la corriente de hidrógeno que se carga a dicha zona.
Los resultados óptimos se obtienen ordinariamente cuando
la cantidad total de agua que entra en la zona de conver-
25 sión procedente de cualquier fuente se mantiene en un ni-

1 vel inferior a 20 ppm y preferiblemente por debajo de 5
ppm, expresadas en peso de agua equivalente en el material
de carga. En general, esto puede conseguirse por un con-
trol cuidadoso del agua presente en el material de carga
5 y en la corriente de hidrógeno. El material de carga pue-
de secarse utilizando cualquier medio de secado adecuado
conocido en la técnica, tal como un adsorbente sólido con-
vencional que tenga una alta selectividad para el agua,
por ejemplo, aluminosilicatos cristalinos de sodio o de
10 calcio, gel de sílice, alúmina activada, tamices molecula-
res, sulfato de calcio anhidro, sodio de alta superficie
específica, y adsorbentes análogos. De manera análoga, el
contenido de agua del material de carga puede ajustarse
por operaciones adecuadas de separación de materias voláti-
15 les en una columna de fraccionamiento o dispositivo seme-
jante. Y en algunos casos, se puede utilizar ventajosamente
una combinación de secado por adsorbentes y secado por
destilación para efectuar una eliminación casi completa
del agua del material de carga. En un modo de operación
20 especialmente preferido, el material de carga se seca has-
ta un nivel que corresponde a menos de 5 ppm en peso de
equivalentes de agua. En general, se prefiere mantener la
corriente de hidrógeno que entra en la zona de conversión
de hidrocarburos en un nivel de aproximadamente 10 ppm
25 en volumen de agua o menos, y lo más preferiblemente, apro

1 ximadamente 5 ppm en volumen o menos. Si el nivel de agua
en la corriente de hidrógeno es demasiado alto, el secado
de la misma puede realizarse convenientemente poniendo en
5 contacto la corriente de hidrógeno con un desecante ade-
cuado tal como los mencionados arriba.

En la realización de reformación, una corriente
de efluente se retira de la zona de reformación y se hace
pasar a través de medios de enfriamiento hasta una zona
de separación, mantenida típicamente entre -4 y 66°C , en
10 la que una corriente de gas rico en hidrógeno se separa
de una corriente de producto líquido de alto número de oc-
tano, denominada corrientemente producto reformado no es-
tabilizado. Cuando el nivel de agua en la corriente de hi-
drógeno está fuera del intervalo previamente especificado,
15 al menos una porción de esta corriente de gas rico en hi-
drógeno se retira de la zona de separación y se hace pa-
sar a través de una zona de adsorción que contiene un ad-
sorbente selectivo del agua. La corriente de hidrógeno sus-
tancialmente exento de agua resultante puede recircularse
20 entonces a través de medios de compresión adecuados, en-
trando de nuevo en la zona de reformación. La fase líquida
de la zona de separación se retira típicamente y se trata
comúnmente en un sistema de fraccionamiento con el fin de
ajustar la concentración de butano, controlándose de este
25 modo la volatilidad de las fracciones ligeras del produc-

1 to reformado resultante.

5 Las condiciones de operación utilizadas en las numerosas realizaciones de conversión de hidrocarburos de la presente invención son en general las utilizadas habitualmente en la técnica para la reacción particular, o la combinación de reacciones, que hayan de efectuarse. Por ejemplo, las condiciones de isomerización de alcoholaromáticos, olefinas y parafinas incluyen: una temperatura de 0 a 538°C, y preferiblemente de aproximadamente 24 a 316°C; 10 una presión comprendida entre la atmosférica y 100 atmósferas; una relación molar de hidrógeno a hidrocarburos de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1; y una VEHL (velocidad espacial horaria del líquido) de 0,2 a 10 horas⁻¹. Las condiciones de deshidrogenación incluyen: una 15 temperatura de 371 a 677°C, una presión de 0,1 a 10 atmósferas, una VEHL de 1 a 40, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburos de aproximadamente 1:1 a 20:1. Análogamente, las condiciones típicas de hidrocraqueo incluyen: una presión de 35 a 205 atmósferas, una temperatura 20 de 204 a 482°C, una VEHL de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, y una relación de hidrógeno a carga de 178 a 1780 vol/vol.

25 En la realización de reformación de la presente invención, la presión utilizada se selecciona dentro del intervalo de 1 a 69 atmósferas, siendo la presión preferi-

1 da 4,4 a 42 atmósferas. Se obtienen resultados particular-
mente satisfactorios a presión baja o moderada; a saber,
una presión de 7,8 a 31,6 atmósferas. De hecho, es una ven-
5 taja singular de la presente invención el que permite una
operación estable a presiones más bajas que las que se han
utilizado satisfactoriamente hasta ahora en los denomina-
dos sistemas de reformación "continuos" (esto es, reforma-
ción durante períodos de 5,25 a 70,1 o más m³ de carga por
kg de catalizador sin regeneración) con los sistemas cata-
10 líticos convencionales de platino-renio. En otros términos,
el catalizador multimetálico ácido sulfurado selectivamen-
te de la presente invención permitió que la operación de
un sistema de reformación continuo se llevara a cabo a una
presión más baja (esto es, 7,8 a aproximadamente 24,8 atmós-
15 feras) durante aproximadamente la misma vida de ciclo del
catalizador, o mejor, antes de la regeneración, que la que
se ha conseguido hasta ahora con catalizadores de platino-
renio convencionales a una presión más alta (esto es, 21,4
a 41,8 atmósferas). Por otra parte, las extraordinarias ca-
20 racterísticas de actividad y actividad-estabilidad del ca-
talizador de la presente invención comparadas con las de
un catalizador convencional de platino-renio permiten que
las operaciones de reformación conducidas a presiones de
21,4 a 41,8 atmósferas consigan una vida de ciclo del ca-
25 talizador sustancialmente incrementada antes de la regene-

1 ración.

La temperatura requerida para la reformación con el presente catalizador es notablemente más baja que la requerida para una operación de reformación similar que utilice un catalizador de platino-renio de alta calidad de la técnica anterior. Esta importante y deseable característica de la presente invención es consecuencia de la excelente actividad del catalizador multimetálico ácido sulfurado selectivamente de la presente invención para las reacciones de elevación del número de octano que se inducen preferiblemente en una operación de reformación típica. Por ello, la presente invención requiere una temperatura comprendida dentro del intervalo que va de 413 a 593°C, y preferiblemente de 454 a 566°C. Como es bien sabido por los expertos en la técnica de reformación continua, la selección inicial de la temperatura dentro de este amplio intervalo se hace fundamentalmente en función del número de octano deseado del reformado producido considerando las características del material de carga y del catalizador. Ordinariamente, la temperatura se eleva luego lentamente durante la operación para compensar la inevitable desactivación que tiene lugar, a fin de proporcionar un producto de número de octano constante. Por esta razón, es una característica de la presente invención el hecho de que no sólo el requerimiento de temperatura inicial es menor, sino que también la velocidad a

1 la que se eleva la temperatura para mantener un producto de
octano constante es para el sistema del presente cataliza-
dor al menos tan satisfactoria, si no mejor, que la corres-
pondiente a una operación equivalente con un sistema catali-
5 tico de platino-renio de alta calidad de la técnica ante-
rior, por ejemplo, un catalizador preparado de acuerdo con
la doctrina de la Patente de EE.UU. N.º 3.415.737. Además,
para el catalizador de la presente invención, el rendimien-
to medio en C_5^+ y la estabilidad del rendimiento en C_5^+ son
10 sustancialmente mejores que para este catalizador de refor-
mación bimetalico de alta calidad de la técnica anterior.
Las excelentes características de actividad, selectividad
y estabilidad del presente catalizador se pueden utilizar
en cierto número de maneras altamente ventajosas para perm-
15 tir un comportamiento mejorado de un procedimiento de refor-
mación catalítica con relación al obtenido en una operación
similar con un catalizador de platino-renio de la técnica
anterior, algunas de las cuales son: (1) El número de octa-
no del producto C_5^+ puede elevarse sin sacrificar el rendi-
20 miento medio en C_5^+ y/o la duración del funcionamiento con
el catalizador. (2) La duración de la operación del proce-
dimiento (es decir, la duración del funcionamiento con el
catalizador, o vida de ciclo) puede aumentarse antes que la
regeneración resulte necesaria. (3) El rendimiento en C_5^+
25 se puede aumentar adicionalmente rebajando la presión me-

1 dia en el reactor sin cambio alguno en la duración del funcionamiento con el catalizador. (4) Los costes de las inversiones pueden reducirse sin sacrificio alguno en la vida de ciclo o en el rendimiento en C_5+ al rebajarse los requerimientos en gas de recirculación, por lograrse de este modo ahorros en los costes del capital correspondientes a la capacidad del compresor, o por rebajarse los requerimientos de carga inicial de catalizador, ahorrándose de este modo costes de catalizador y costes de capital de los reactores. (5) La capacidad de producción puede aumentarse significativamente sin sacrificio alguno en el ciclo de vida del catalizador o en el rendimiento en C_5+ si se dispone de una capacidad de calentamiento suficiente.

15 La realización de reformación de la presente invención utiliza también típicamente suficiente hidrógeno para proporcionar una cantidad de 1 a 20 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo que entra en la zona de reformación, obteniéndose resultados excelentes cuando se utilizan 2 a 6 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo.

20 Análogamente, la velocidad espacial horaria del líquido (VEHL) utilizada en la reformación se selecciona dentro del intervalo de 0,1 a 10, prefiriéndose un valor dentro del intervalo de 1 a 5. De hecho, es una característica de la presente invención que permite que las operaciones se conduzcan a una VEHL mayor que la que normalmente se puede

25

1 alcanzar de manera estable en un procedimiento de reforma-
ción continuo con un catalizador de reformación de platino-
-renio de alta calidad de la técnica anterior. Esta última
5 característica tiene una enorme importancia económica, dado
que hace posible que un procedimiento de reformación conti-
nuo opere al mismo nivel de capacidad de producción con me-
nos existencias de catalizador o a un nivel de capacidad
de producción mucho mayor con las mismas existencias de ca-
10 talizador que las utilizadas hasta ahora con los cataliza-
dores de reformación de platino-renio convencionales, sin
sacrificio alguno en la vida del catalizador antes de la
regeneración.

EJEMPLO I

15 Se preparó un material soporte de alúmina de Zie-
gler que comprendía esferas de 1,6 mm como sigue: Se mez-
cló concienzudamente polvo de alfa-alúmina monohidratada
finamente dividido (comercialmente asequible bajo el nom-
bre de alúmina Catapal SB y con un contenido en materias
volátiles de aproximadamente 26% en peso) con agua suficien-
20 te para obtener una pasta que tenía una pérdida por calci-
nación (PPC) de aproximadamente 50 a aproximadamente 55%
a 500°C, y suficiente ácido nítrico para proporcionar apro-
ximadamente 3 a aproximadamente 4% en peso de ácido nítri-
co por cada 0,45 kg de polvo de alúmina exento de materias
25 volátiles; se trabajó la mezcla resultante en un mezclador

1 mecánico en condiciones suficientes para formar una pasta
extruible; se extruyó la pasta resultante forzando la misma
a través de una matriz de 1,6 mm, y después de ello se dió
5 forma de esfera al producto extruido resultante en un tam-
bor giratorio con formación de partículas esféricas de 1,6
mm. Las partículas extruidas esféricas resultantes se seca-
ron después a una temperatura de aproximadamente 121 a 343°C
durante aproximadamente 2 horas y luego se calcinaron a
10 una temperatura de aproximadamente 649°C durante un perío-
do de aproximadamente 1,5 horas para producir partículas
esféricas de un material soporte poroso formado de alúmina
de Ziegler que tenía una superficie específica de aproxi-
madamente 205 m²/g, un volumen de poros de aproximadamente
0,47 cm³/g y una DGA (densidad a granel aparente) de apro-
15 ximadamente 0,8 g/cm³.

Se preparó después una solución acuosa de impreg-
nación que contenía ácido cloroplatínico, ácido perrénico,
y cloruro de hidrógeno. Las partículas de alúmina de Zie-
gler se mezclaron después de ello con la solución de impreg-
20 nación. Se calcularon las cantidades de reactivos metálicos
contenidas en esta solución de impregnación, encontrándose
como resultado una composición catalítica final que conte-
nía, sobre una base elemental, 0,25% en peso de platino y
0,25% en peso de renio. Con el fin de asegurar una disper-
25 sión uniforme de los componentes metálicos en todo el mate-

1 rial soporte, la cantidad de ácido clorhídrico utilizada
en la solución de impregnación fue aproximadamente 4% en
peso referida al peso de las partículas de alúmina de Zie-
gler. La etapa de impregnación se llevó a cabo añadiendo
5 las partículas del material soporte a la solución de impreg-
nación con agitación constante. Adicionalmente, el volumen
de la solución era aproximadamente el mismo que el volumen
a granel de las partículas del material soporte. La solu-
ción de impregnación se mantuvo en contacto con las partícu-
10 las del material soporte durante un período de aproximada-
mente 0,5 a aproximadamente 3 horas a una temperatura de
aproximadamente 21°C. Después de ello, la temperatura de
la mezcla de impregnación se elevó a aproximadamente 107°C
y el exceso de solución se evaporó en el período de aproxi-
15 madamente 1 hora. Las partículas impregnadas secas resultan-
tes se sometieron luego a un tratamiento de oxidación en
una corriente de aire seco exento de azufre a una tempera-
tura de aproximadamente 566°C y a una velocidad espacial
horaria del gas de aproximadamente 500 horas⁻¹ durante apro-
20 ximadamente media hora. Esta etapa de oxidación estaba des-
tinada a convertir sustancialmente la totalidad de los com-
ponentes del grupo del platino y el renio en las formas de
óxido correspondientes. Las esferas oxidadas resultantes
se pusieron en contacto subsiguientemente en una etapa de
25 tratamiento con halógeno con una corriente de aire exento

1 de azufre que contenía agua y ácido clorhídrico en una re-
lación molar de aproximadamente 30:1 durante aproximadamen-
te 2 horas a 566°C y a una velocidad espacial horaria del
gas de 500 horas⁻¹ a fin de ajustar el contenido de haló-
5 geno de las partículas de catalizador a un valor de apro-
ximadamente 1% en peso. Las esferas tratadas con halógeno
se sometieron después a una segunda etapa de oxidación con
una corriente de aire seco y exento de azufre a aproximada-
mente 566°C y a una velocidad espacial horaria del gas de
10 500 horas⁻¹ durante un período adicional de aproximadamente
media hora.

Las partículas de catalizador oxidadas y trata-
das con halógeno se sometieron después a un tratamiento
de pre-reducción, destinado a reducir sustancialmente la
15 totalidad de los componentes de platino y renio al corres-
pondiente estado metálico elemental, poniendo en contacto
estas partículas durante aproximadamente 1 hora con una co-
rriente de hidrógeno seco, sustancialmente exento de hidro-
carburos y exento de azufre, que contenía menos de 5 ppm
20 en volumen de agua a una temperatura de aproximadamente
566°C, una presión ligeramente superior a la atmosférica
y un caudal de la corriente de hidrógeno a través de las
partículas del catalizador correspondiente a una velocidad
espacial horaria del gas de aproximadamente 400 horas⁻¹.
25 Una vez finalizada esta etapa de pre-reducción, el catali-

1 zador reducido resultante se puso en contacto con una co-
rriente de gas seco que contenía un reactivo de sulfura-
ción (en este caso se trataba de sulfuro de hidrógeno) e
hidrógeno en una etapa de sulfuración selectiva destinada
5 a convertir sustancialmente la totalidad del componente de
renio y al menos una porción del componente de platino en
el estado de sulfuro correspondiente. La cantidad de reac-
tivo de sulfuración contenida en esta corriente de gas era
aproximadamente 1,3% en moles de la misma. Las condiciones
10 de sulfuración empleadas fueron: una temperatura de apro-
ximadamente 566°C, presión atmosférica, una velocidad es-
pacial de aproximadamente 1800 horas⁻¹ y un tiempo de tra-
tamiento de aproximadamente 30 minutos. La cantidad de azu-
fre en forma de sulfuro incorporada en la composición cata-
lítica en esta etapa de presulfuración se determinó subsi-
15 guientemente, encontrándose que era equivalente a 0,1% en
peso de azufre calculado sobre una base elemental.

El catalizador sulfurado resultante se sometió
subsiguientemente a una operación de separación de azufre
20 con una corriente de hidrógeno sustancialmente puro en con-
diciones seleccionadas para descomponer el sulfuro de pla-
tino sin afectar al componente de renio sulfurado. La etapa
de separación se llevó a cabo como parte del ensayo de re-
formación acelerado que se describe más adelante con este
25 catalizador; se realizó durante la puesta en marcha de este

1 ensayo, antes de la entrada de la fracción de alimentación.
Las condiciones de separación utilizadas fueron: una tem-
peratura de aproximadamente 371°C, una presión que varió
entre 21,4 y 35,0 atmósferas y un tiempo de tratamiento de
5 aproximadamente 3 horas. Se produjo una separación de azu-
fre adicional sustancial durante los períodos de pre-ensa-
yo y de cambio de condiciones para el ensayo de reforma-
ción acelerado subsiguientemente descrito, durante los cua-
les se utilizó una alimentación pobre en azufre. Como re-
sultado de esta operación de separación de azufre que tuvo
10 lugar durante la puesta en marcha de la operación con el
presente catalizador, las conclusiones de los autores de
la presente invención referentes al nivel de azufre en es-
te catalizador son que dicho nivel cae hasta un valor en
15 el que sustancialmente la totalidad del azufre contenido
en el catalizador está unido con el componente de renio
para producir el componente de renio sulfurado al que se
hace referencia anteriormente en esta memoria. El análisis
de una muestra del presente catalizador después que se ha
20 sometido a esta operación de separación de azufre y ha al-
canzado el punto en que la cantidad de sulfuro contenida
en ella se ha estabilizado, indica que el sulfuro residual
corresponde a una relación atómica de azufre a renio de
aproximadamente 0,93:1.

25

El catalizador multimetálico ácido sulfurado pre-

1 parado para este ejemplo se designa de aquí en adelante co-
mo Catalizador A y contiene, sobre una base elemental, apro-
ximadamente 0,25% en peso de platino, aproximadamente 0,25%
5 en peso de renio, aproximadamente 1% en peso de cloruro, y
azufre en la cantidad que se ha indicado antes.

EJEMPLO II

Con objeto de comparar la composición catalítica
multimetálica ácida sulfurada selectivamente de la presen-
te invención con un catalizador de platino-renio sobre un
10 soporte de alúmina convencional de la técnica anterior de
una manera calculada para hacer resaltar la interacción
beneficiosa de una combinación de alúmina de Ziegler y una
sulfuración selectiva en un sistema de catalizador de pla-
tino-renio, se llevó a cabo un ensayo de comparación entre
15 el catalizador multimetálico ácido sulfurado selectivamen-
te preparado de acuerdo con el Ejemplo I (es decir, el Ca-
talizador A) y un catalizador testigo que era un cataliza-
dor de reformación bimetalico de la técnica anterior como
se ilustra por la doctrina de la Patente de EE.UU. Número
20 3.415.737, de Kluksdahl. El catalizador testigo se designa
de aquí en adelante como Catalizador B, y era una combina-
ción convencional de un componente de platino, un componen-
te de renio, un componente de cloruro y un componente de
azufre con un material soporte de gamma-alúmina vertida
25 sobre aceite, cuyo análisis indicaba que la composición

1 contenía, sobre una base elemental, 0,38% en peso de pla-
tino, 0,38% en peso de renio, 0,9% en peso de cloruro, y
0,055% en peso de sulfuro. El Catalizador B tenía una su-
5 perficie específica de $187 \text{ m}^2/\text{g}$ y un DGA de $0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$. Con
objeto de comparar adecuadamente el Catalizador A con el
Catalizador B, se hizo un ajuste del nivel de metales del
Catalizador B a fin de compensar la diferencia en densidad
a granel aparente (DGA) entre ellos cuando se cargasen en
un reactor sobre una base de volumen; específicamente, el
10 Catalizador A tenía una DGA de $0,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ y un nivel total
de metales de 0,5% en peso, y el Catalizador B tenía una
DGA de $0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ y un nivel total de metales de 0,76% en
peso. Por consiguiente, los datos de ensayo resultantes
se representan en esta memoria sobre la base de m^3 de car-
15 ga hidrocarburada tratados por kg de catalizador utilizado
(m^3/kg). Este modo de presentar los datos elimina efectiva-
mente la densidad a granel aparente como factor en el aná-
lisis de los mismos; sin embargo, debe indicarse que el
Catalizador B contenía 50% más de platino + renio que el
20 Catalizador A, y sobre esta base exclusivamente podría es-
perarse que se comportara sustancialmente mejor que el Ca-
talizador A. Más específicamente, un kg de Catalizador B
contiene 50% más de metales que un kg de Catalizador A, y
por ello el método de comparación adoptado en esta memoria
25 sobre una base de m^3/kg tiende a favorecer al Catalizador

1 B. Este hecho debe tenerse en cuenta en la evaluación de los datos presentados en las figuras adjuntas.

5 Estos catalizadores se sometieron después por separado a un ensayo de evaluación de reformación catalítica acelerado de alto esfuerzo, ideado para determinar en un período de tiempo relativamente corto sus características relativas de actividad, selectividad, y estabilidad en un procedimiento para la reformación de una fracción de gasolina de número de octano relativamente bajo. En todos
10 los ensayos, se utilizó el mismo material de carga y sus características pertinentes se indican en la Tabla I. Debe observarse que todas las operaciones se realizaron con 0,5 ppm de un reactivo de sulfuración en la alimentación, el cual era terc.butil-mercaptano.

15 Este ensayo de reformación acelerado estaba destinado específicamente a determinar en un período de tiempo muy corto si el catalizador que se evalúa tiene características notables para uso en una operación de reformación a severidad alta.

20

TABLA I

Análisis del Material de Carga

Densidad a 15°C	0,7424
Perfil de destilación, °C:	
Punto de ebullición inicial	99
Punto de ebullición del 5%	104

25

25048

1	Punto de ebullición del 10%	110
	Punto de ebullición del 30%	118
	Punto de ebullición del 50%	137
	Punto de ebullición del 70%	144
5	Punto de ebullición del 90%	158
	Punto de ebullición del 95%	162
	Punto de ebullición final	180
	Cloruros, ppm en peso	0,2
10	Nitrógeno, ppm en peso	menos de 0,1
	Azufre, ppm en peso	0,1
	Agua, ppm en peso	menos de 10
	Número de octano F-1, neto	35,6
	Parafinas, % en volumen	67,4
	Naftenos, % en volumen	23,1
15	Aromáticos, % en volumen	9,5

20 Cada periodo de funcionamiento consistió en una serie de periodos de evaluación de 24 horas; cada uno de estos periodos comprendía un periodo de cambio de condiciones de 12 horas seguido por un periodo de ensayo de 12 horas durante el cual el reformado C_5+ producido procedente de la instalación se recogió y analizó. Todos los periodos de ensayo se realizaron en condiciones idénticas, que comprendían una velocidad espacial horaria del líquido (VEHL) de 3,0 horas⁻¹, una presión de 21,4 atmósferas, una relación

1 5:1 de gas a aceite, y una temperatura a la entrada del reactor que se ajustaba continuamente a todo lo largo del ensayo a fin de alcanzar y mantener un objetivo de número de octano del producto C_5^+ de 100, neto, por el método F-1.

5 Ambos períodos de ensayo se llevaron a cabo en una unidad de reformación en escala de instalación piloto que comprendía un reactor que contenía un lecho fijo del catalizador sometido a evaluación, una zona de separación de hidrógeno, una columna desbutanizadora, y medios adecuados, medios de bombeo, medios de condensación, medios de compresión y el equipo convencional restante. El esquema de flujo utilizado en esta instalación implica mezclar una corriente de recirculación de hidrógeno con el material de carga y calentar la mezcla resultante a la temperatura de conversión deseada. La mezcla calentada se hace pasar luego en dirección de flujo descendente al interior de un reactor que contiene el catalizador que se somete a evaluación como un lecho estacionario. Una corriente de efluente se retira luego del fondo del reactor, se enfría a aproximadamente 13°C, y se hace pasar a una zona de separación gas-líquido en la que una fase gaseosa rica en hidrógeno se separa de una fase hidrocarburada líquida. Una porción de la fase gaseosa se hace pasar luego continuamente a través de un lavador con sodio, de área superficial elevada, y la corriente de gas que contiene hidrógeno sustancialmen-

10

15

20

25

1 te exento de agua y exento de azufre resultante se hace
volver al reactor para suministrar la corriente de recircu-
lación de hidrógeno. El exceso de fase gaseosa procedente
5 de la zona de separación se recupera como la corriente de
producto que contiene hidrógeno (denominada corrientemente
"gas de recirculación excedente"). La fase líquida proce-
dente de la zona de separación se retira de la misma y se
hace pasar a una columna desbutanizadora en la que los com-
ponentes volátiles (esto es, C_1 a C_4) se separan por cabe-
za como gas de la desbutanizadora y la corriente de refor-
10 mado C_5+ se recupera como el producto de colas principal.

Los resultados de los ensayos separados realiza-
dos sobre el catalizador sulfurado selectivamente de la
presente invención, Catalizador A, y el catalizador testi-
15 go, Catalizador B, se presentan en las Figuras 1, 2 y 3 en
función del tiempo expresado en m^3 de carga tratada por kg
de catalizador contenido en el reactor (m^3/kg). Debe recor-
darse que el material de carga utilizado en ambos casos con-
tenía un reactivo de sulfuración en la forma de terc.butil-
20 -mercaptano en una cantidad correspondiente a 0,5 ppm de
azufre. La Figura 1 muestra gráficamente la relación entre
los rendimientos en C_5+ expresados como porcentaje en vo-
lumen (LV%) de la carga para ambos catalizadores. La Figu-
ra 2, por otra parte, representa la pureza encontrada en
25 el hidrógeno en porcentaje en moles referido a la corrien-

1 te de gas de recirculación para cada uno de los catalizado-
res. Y finalmente, la Figura 3 indica la temperatura de en-
trada al reactor necesaria para cada catalizador a fin de
5 conseguir un número de octano propuesto de 100, neto, por
el método F-1.

Haciendo ahora referencia a los resultados del
ensayo de comparación presentados en las Figuras 1, 2 y 3,
es inmediatamente evidente que el catalizador sulfurado se-
lectivamente de la presente invención se comportó sustan-
cialmente mejor que el catalizador testigo de platino-re-
nio convencional a pesar del hecho de que el catalizador
de la presente invención tiene un contenido sustancialmen-
te menor de metales totales. Volviendo a la figura 1, pue-
de comprobarse que la selectividad en C_5+ del Catalizador
10 A era sustancialmente la misma que la del Catalizador B
hasta aproximadamente una vida del catalizador de $0,52 \text{ m}^3$
por kg, en cuyo punto el Catalizador A tendía a exhibir
una estabilidad de rendimiento notablemente mayor que el
Catalizador B. El rendimiento medio en C_5+ durante toda
20 la duración del funcionamiento del Catalizador A era por
consiguiente apreciablemente mejor que para el Catalizador
B. Las selectividades para hidrógeno correspondientes a
estos dos catalizadores se dan en la Figura 2, y está cla-
ro, conforme a los datos, que no existe ninguna diferencia
sustancial entre los dos catalizadores en este área; es de
25

1 cir, que ambos catalizadores lograban una producción esta-
ble de hidrógeno relativamente alta. La Figura 3, por el
contrario, muestra claramente una divergencia sorprendente
y notable entre estos dos catalizadores cuando se trata
5 tanto de actividad como de actividad-estabilidad. Sobre
la base de los datos que se presentan en la Figura 3, está
claro que el Catalizador A era consistentemente del orden
de 1400 más activo que el catalizador testigo. Recordando
que un kg de Catalizador B contiene aproximadamente 50%
10 más de metales totales que un kg de Catalizador A, es in-
mediatamente evidente que se ha conseguido una mejora im-
portante e inesperada en las características de actividad
por medio de la presente invención. Aplicando la bien co-
nocida regla empírica de que la velocidad de reacción se
15 duplica aproximadamente por cada 11°C de cambio en la tem-
peratura de reacción, es manifiesto que el Catalizador A
es aproximadamente dos veces más activo que el Catalizador
B. Esta importante mejora en las características de activi-
dad va unida a una mejora en la actividad-estabilidad del
20 Catalizador A con relación al Catalizador B, lo que se
aprecia quizás mejor examinando la pendiente de las dos
curvas presentadas en la Figura 3. En suma, el Catalizador
A conseguía un rendimiento medio en C_5+ y una estabilidad
del rendimiento en C_5+ apreciablemente mejores, una pureza
25 del hidrógeno similar, una actividad global muy aumentada

1 y una actividad-estabilidad apreciablemente mejorada cuando se comparó con el Catalizador B sobre una base de m^3 por kg de catalizador. Es importante observar que estas mejoras apreciables del Catalizador A se consiguieron en un ambiente que contenía azufre, dado que se añadieron 0,5 ppm de azufre al material de carga para mantener un estado sulfurado selectivamente para ambos catalizadores. Por consiguiente, se puede llegar también a la conclusión de que el

5 Catalizador A exhibía una tolerancia mucho mayor a la presencia de azufre, en comparación con el Catalizador B. Este resultado es extremadamente inesperado teniendo en cuenta las repetidas advertencias acerca de los efectos adversos de la adición continua de azufre contenidas en la Patente de EE.UU. N.º 3.415.737.

10

15 En un análisis final, está claro sobre la base de los datos presentados en las Figuras 1, 2 y 3, que el uso de una combinación de un componente de renio sulfurado y una alúmina de Ziegler proporciona un medio eficiente y efectivo para promover y estabilizar apreciablemente un catalizador ácido de conversión de hidrocarburos que contiene un metal del grupo del platino en una operación de re-

20 formación a severidad elevada.

25

25048

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa tente de Invención en España, por VEINTE años, son los -- que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para convertir un hidrocarburo que comprende poner en contacto el hidrocarburo en condiciones de conversión de hidrocarburos con una com posición catalítica ácida sulfurada selectivamente que -- comprende un material soporte poroso formado a partir de alúmina de Ziegler que contiene, sobre una base elemental, 0,01 a 2% en peso de un metal del grupo del platino, 0,01 a 2% en peso de renio y 0,1 a 10% en peso de halógeno; -- donde el metal del grupo del platino y el renio están dis persados uniformemente por todo el material soporte de -- alúmina porosa; donde sustancialmente la totalidad del me tal del grupo del platino está presente en el estado me- tálico elemental; donde la composición contiene azufre en una cantidad al menos suficiente para proporcionar una re lación atómica de azufre a renio de 0,5:1 de tal modo que una porción sustancial del renio se mantiene en un estado sulfurado; y donde el estado sulfurado del renio se man-

23019

1 tiene continuamente en toda la duración del procedimiento de conversión de hidrocarburos.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el metal del grupo del platino es platino.

5 | 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el metal del grupo del platino es iridio.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el metal del grupo del platino es rodio.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el halógeno es cloruro combinado.

15 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la composición catalítica se sulfura selectivamente después que sustancialmente la totalidad del metal del grupo del platino y el renio -- contenidos en ella se han reducido al estado metálico elemental, poniendo en contacto la composición catalítica reducida con un reactivo de sulfuración en una cantidad y en condiciones seleccionadas para convertir una porción sustancial del renio en el estado sulfurado mientras que se
20 mantiene sustancialmente la totalidad del metal del grupo del platino en el estado elemental.

25 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la composición contiene 0,05 a 1% en peso de metal del grupo del platino, 0,05 a 1% en peso de renio y 0,5 a 1,5% en peso de halógeno, y

1 en el que está presente azufre en una cantidad suficiente
para dar como resultado una relación atómica de azufre a
2 renio de 0,5:1 a aproximadamente 1,5:1.

5 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el contacto del hidro
carburo con la composición catalítica ácida sulfurada se-
lectivamente se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.

10 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el tipo de conversión
de hidrocarburos es la reformación catalítica de una frac-
ción de gasolina para producir un reformado de alto núme-
ro de octano, donde el hidrocarburo está contenido en la
fracción de gasolina, donde el contacto se realiza en pre-
sencia de hidrógeno y donde las condiciones de conversión
15 de hidrocarburos son condiciones de reformación.

10ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 9ª, en el que la composición contiene 0,1 a 3,5% en
peso de halógeno.

20 11ª.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 9ª ó 10ª, en el que las condiciones de reformación
incluyen una temperatura de 413 a 593°C, una presión de 1
a 69 atmósferas, una velocidad espacial horaria del líqui-
do de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 horas⁻¹, y
una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de aproxi-
madamente 1:1 a aproximadamente 20:1.

25

1 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 11ª, en el que el contacto se realiza en un ambiente sustancialmente exento de agua.

5 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que el estado selectivamente sulfurado de la composición catalítica se mantiene por adición continua o periódica de un reactivo de sulfuración al procedimiento en una cantidad correspondiente a 0,1 a 20 ppm en peso de la carga hidrocarburada.

10 14ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UN HIDROCARBURO.

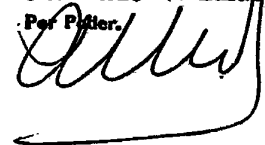
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de sesenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25.ENE.1979

P.A.

20 Fernando de Elizaburu
Per P. Aler.



25

23019

JMS

FIG. 1

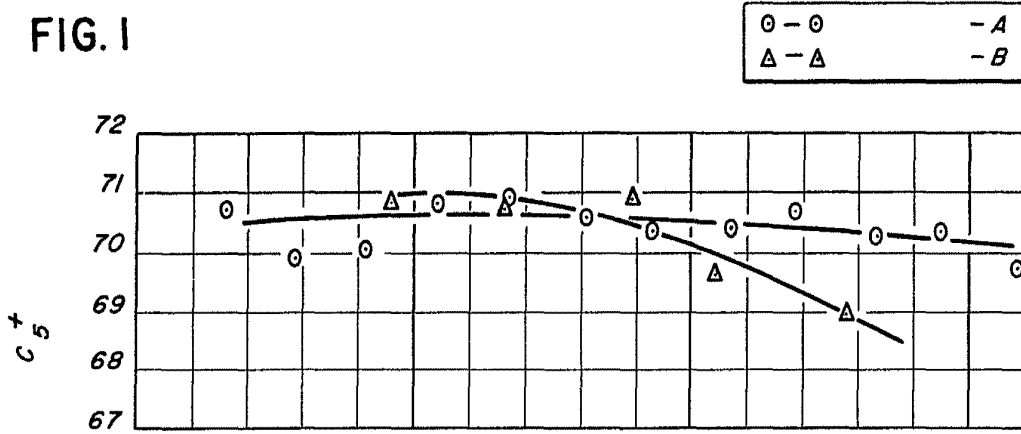


FIG. 2

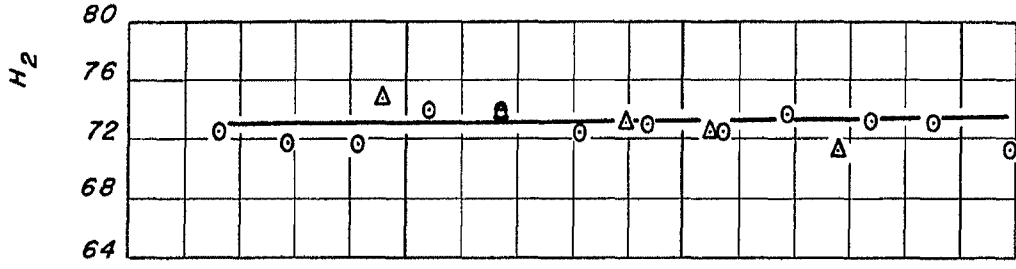
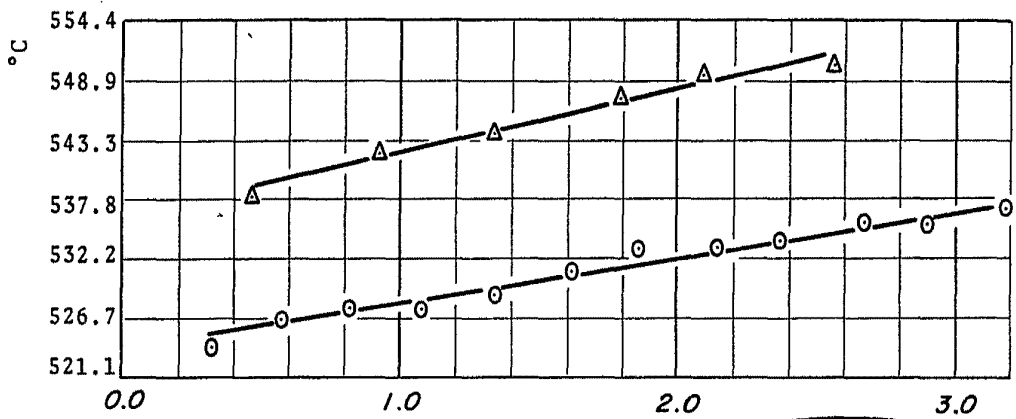


FIG. 3



[Handwritten signature]