

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	473.306	
(12)	FECHA DE PRESENTACION	
	13-9-78	

fe 16.10.78

PATENTE DE INVENCION

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

(50) PRIORIDADES:	(52) FECHA	(53) PAIS
(51) NUMERO		
833.332	14-9-77	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA CONVERSION CATALITICA DE HIDROCARBUROS"

(71) SOLICITANTE (S)
UOP INC. (Case 1813)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)
George John Antos

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 69.943)

ABV/.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El tema de la presente invención es una nueva composición catalítica multimetálica superactiva que tiene una actividad, selectividad y resistencia a la desactivación notablemente superiores, cuando se emplea en un procedimiento de conversión de hidrocarburo que requiere un agente catalítico que tenga tanto una función de hidrogenación-deshidrogenación como una función de formación de ión carbonilo. La presente invención implica una nueva composición catalítica multimetálica superactiva de doble función, que permite mejoras sustanciales en procedimientos de conversión de hidrocarburos que han usado tradicionalmente un catalizador de doble función que contiene metal del grupo del platino. Según otro aspecto, la presente invención comprende procedimientos mejorados que se producen por el uso del presente sistema de catalizador superactivo de platino-renio, que se caracteriza por una reacción sin igual entre un compuesto de renio-carbonilo y un material soporte poroso que contiene una dispersión uniforme de un componente del grupo del platino mantenido en estado metálico elemental, con lo que la interacción entre el resto de renio y el resto del grupo del platino se maximiza a nivel atómico. En un aspecto específico, la presente invención se refiere a un procedimiento de reformación catalítica que utiliza el catalizador en cuestión, para mejorar marcadamente las características de actividad, selectividad y estabilidad asociadas con él, en un grado no conseguido hasta ahora para un sistema de catalizador de platino-renio. Las ventajas específicas asociadas al

5

10

15

20

25

30

16108

uso del presente sistema superactivo de platino-renio, en un procedimiento de reformación catalítica, en relación a las observadas con el sistema de catalizador de platino-renio de la técnica anterior, son: (1) una capacidad sustancialmente aumentada para formar octano en condiciones de funcionamiento de baja severidad; (2) capacidad aumentada para maximizar la producción de reformado C_5+ y de hidrógeno, funcionando a niveles de severidad en los que no se ha empleado con éxito el sistema de la técnica anterior; (3) capacidad para aumentar sustancialmente la vida del catalizador antes de que se haga necesaria la regeneración en unidades de reformación catalítica usuales, limitadas por temperatura; (4) tolerancia enormemente aumentada a condiciones de las que se sabe que aumentan la velocidad de producción de depósitos desactivadores de coque; (5) requisitos significativamente disminuidos en cuanto a cantidad de catalizador, para conseguir los mismos resultados que el sistema de catalizador de la técnica anterior, sin sacrificio de la vida del catalizador antes de regeneración; y (6) capacidad para funcionar a magnitudes de carga significativamente aumentadas, con la misma cantidad de catalizador y bajo condiciones similares a las del sistema de catalizador de la técnica anterior, sin sacrificio de la vida del catalizador antes de regeneración.

Las composiciones que tienen una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de formación de ión carbonio son muy usadas hoy como catalizadores en muchas industrias, tales como la industria del petróleo y petroquímica, para acelerar un amplio espectro de reacciones de conversión de hidrocarburos. Generalmente, se cree

que la función de formación de ión carbonio esté asociada con un material de acción ácida, del tipo de óxido refractario, poroso y adsorbente que se utiliza típicamente como soporte o vehículo para un componente de metal pesado, tal como los metales o compuestos de metales de los grupos V a VIII de la Tabla Periódica a los que se atribuye generalmente la función de hidrogenación-deshidrogenación.

Estas composiciones catalíticas se usan para acelerar una amplia variedad de reacciones de conversión de hidrocarburos, tales como hidrocraqueo, hidrogenolisis, isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, ciclización, polimerización, alcoholación, craqueo, hidroisomerización, desalcoholación, transalcoholación, etc. En muchos casos, las aplicaciones comerciales de estos catalizadores están en procedimientos en los que están transcurriendo simultáneamente más de una de las reacciones. Un ejemplo de este tipo de procedimiento es la reformación, donde una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene parafinas y naftenos se somete a condiciones que promueven la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, deshidrociclización de parafinas a aromáticos, isomerización de parafinas y naftenos, hidrocraqueo e hidrogenolisis de naftenos y parafinas, y reacciones similares, para producir una corriente de producto rica en octano o rica en aromáticos. Otro ejemplo es un procedimiento de hidrocraqueo, donde los catalizadores de este tipo se utilizan para efectuar hidrogenación y craqueo selectivos de materiales insaturados de alto peso molecular, hidrocraqueo selectivo de materiales de alto peso molecular, y otras reacciones similares, para producir una corriente de salida más valiosa,

que generalmente hierve más bajo. Aún otro ejemplo es un procedimiento de hidroisomerización en el que una fracción de hidrocarburo que es relativamente rica en compuestos parafínicos de cadena rectilínea se pone en contacto con un catalizador de doble función, para producir una corriente de salida rica en compuestos isoparafínicos.

Independientemente de la reacción implicada o del procedimiento concreto de que se trate, tiene crítica importancia que el catalizador de doble función no sólo presente la capacidad de realizar inicialmente sus funciones específicas, sino también que tenga la capacidad de realizarlas satisfactoriamente durante periodos de tiempo prolongados. Los términos analíticos usados en la técnica para medir si realiza bien un catalizador concreto las funciones a que se destina en un ambiente concreto de reacción de hidrocarburos son actividad, selectividad y estabilidad. Y para los fines de la presente discusión, estos términos se definen convenientemente, para un material de carga dado, como sigue: (1) actividad es una medida de la capacidad del catalizador para convertir los hidrocarburos reaccionantes en productos, a un nivel de severidad especificado, donde nivel de severidad significa las condiciones usadas, es decir, la temperatura, presión, tiempo de contacto y presencia de diluyentes tales como H_2 ; (2) selectividad se refiere a la cantidad de producto o productos deseados obtenida en relación a la cantidad de reaccionantes cargados o convertidos; (3) estabilidad se refiere a la velocidad de cambio con el tiempo de los parámetros actividad y selectividad, implicando evidentemente la menor velocidad el catalizador más estable. En un pro-

cedimiento de reformación, por ejemplo, la actividad se refiere comúnmente a la cantidad de conversión que tiene lugar para un material de carga dado, a un nivel de severidad especificado, y se mide típicamente por el índice de octano de la corriente de producto C_5^+ ; la selectividad se refiere a la cantidad de rendimiento de C_5^+ , en relación a la cantidad de la carga, que se obtiene al nivel de actividad o severidad concreto; y la estabilidad se iguala típicamente a la velocidad de cambio de la actividad con el tiempo, según se mide por el índice de octano del producto C_5^+ , y de la selectividad, según se mide por el rendimiento de C_5^+ . Realmente, esta última afirmación no es estrictamente correcta, ya que, generalmente, un procedimiento de reformación continuo se efectúa para producir un producto C_5^+ de octano constante, ajustando continuamente el nivel de severidad para conseguir este resultado; y además, el nivel de severidad para este procedimiento se varía usualmente ajustando la temperatura de conversión en la reacción, de manera que, de hecho, la velocidad de cambio de la actividad halle respuesta en la velocidad de cambio de las temperaturas de conversión, y los cambios de este último parámetro se toman habitualmente como indicación de la estabilidad de la actividad.

La causa principal de la desactivación o inestabilidad observada en un catalizador de doble función, cuando se usa en una reacción de conversión de hidrocarburos, está asociada con el hecho de que se forma coque sobre la superficie del catalizador durante el curso de la reacción. En otras palabras, el comportamiento de un catalizador de doble función es sensible a la presencia de

depósitos carbonosos o coque sobre la superficie del catalizador. Por tanto, el principal problema con que se enfrentan los que trabajan en este área de la técnica es el desarrollo de composiciones catalíticas más activas y/o selectivas que no sean tan sensibles a la presencia de estos materiales carbonosos y/o que tengan la capacidad de suprimir la velocidad de formación de estos materiales carbonosos sobre el catalizador. En particular, para un procedimiento de reformación, el problema se expresa típicamente en términos de desplazar y estabilizar la relación entre rendimiento de C_5+ y octano al nivel de severidad más bajo posible, siendo el rendimiento de C_5+ representativo de la selectividad, y siendo el octano proporcional a la actividad.

El autor del presente invento ha hallado ahora una composición catalítica multimetálica superactiva de doble función, que posee características mejoradas de actividad, selectividad y estabilidad en relación con catalizadores similares de la técnica anterior, cuando se emplea en un procedimiento para la conversión de hidrocarburos del tipo que han utilizado hasta ahora composiciones catalíticas que contienen metal del grupo del platino, de doble función, tales como procedimientos para isomerización, hidroisomerización, deshidrogenación, desulfuración, desnitrógenación, hidrogenación, alcoholación, desalcoholación, desproporcionamiento, polimerización, hidrodésalcoholación, transalcoholación, ciclización, deshidrociclización, craqueo, hidrocraqueo, halogenación, reformación y procedimientos similares. En particular, el autor del presente invento ha establecido que una composición catalíti-

ca multimetálica superactiva, que comprende una combinación de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente de renio-carbonilo pirolizado con un material soporte poroso que contiene una cantidad catalíticamente eficaz de un componente del grupo del platino, puede permitir que el funcionamiento de procedimientos de conversión de hidrocarburos que utilicen catalizadores de doble función se perfeccione sustancialmente si el componente del grupo del platino está dispersado con relativa uniformidad por todo el material soporte poroso antes del contacto con el reactivo de renio-carbonilo, si el estado de oxidación del metal del grupo del platino se mantiene en el estado metálico elemental antes de y durante el contacto con el reactivo de renio-carbonilo, y si se evita un tratamiento a alta temperatura del producto de reacción resultante en presencia de oxígeno y/o agua. Un ejemplo específico del presente descubrimiento implica el hallazgo de que una composición catalítica multimetálica ácida superactiva, que comprende una combinación de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente de renio-carbonilo pirolizado con un material soporte poroso que contiene una dispersión uniforme de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente del grupo del platino, mantenido en estado metálico elemental, y una cantidad catalíticamente eficaz de un componente halógeno, se puede utilizar para mejorar sustancialmente el comportamiento de un procedimiento de reformación de hidrocarburos que funciona con una fracción de gasolina de bajo octano para producir un reformado de alto octano o reformado rico en aromáticos. En el caso de un procedimiento de reformación, entre algunas de las

principales ventajas asociadas con el uso de la nueva composición catalítica multimetálica de la presente invención se incluyen: (1) la adquisición de la capacidad de funcionar de manera estable en un funcionamiento a alta severidad; por ejemplo, un procedimiento de reformación a presión baja o moderada, destinado a producir un reformado C₅+ que tenga un octano de al menos aproximadamente 100 F-1 limpio; (2) actividad sustancialmente aumentada para reacciones de mejora de octano, en relación al comportamiento de sistemas de catalizador bimetálicos de platino-renio de la técnica anterior, como se ilustra con ejemplos en la patente de los EE.UU. nº 3.415.737; (3) capacidad aumentada para funcionar durante extensos periodos de tiempo en unidades de reformación catalítica existentes, de alta severidad, limitadas por temperatura. En suma, la presente invención implica el notable hallazgo de que la adición de un componente de renio-carbonilo pirolizado a un material soporte poroso que contiene una dispersión uniforme de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente del grupo del platino mantenido en estado metálico elemental, puede permitir que las características de comportamiento de la composición catalítica multimetálica superactiva resultante sean mejoradas acusada y notablemente, en relación a las asociadas con el sistema de catalizador de platino-renio de la técnica anterior.

Sin intención de estar limitado por la explicación siguiente, el autor del presente invento cree que su descubrimiento de que el renio-carbonilo se puede usar, de forma completamente inesperada, bajo las circunstancias aquí descritas, para sintetizar un tipo enteramente nuevo

de sistema de catalizador de platino-renio, se puede atribuir a una o más vías desusadas y sin igual hacia una mayor interacción platino-renio, que se abren o ponen a disposición por la nueva química asociada con la reacción de un reaccionante de renio-carbonilo con un platino metálico soportado, dispersado uniformemente. Antes de considerar en detalle cada una de esas posibles vías hacia una mayor interacción platino-renio, es importante entender que: (1) "platino" se usa aquí para significar cualquiera de los metales del grupo del platino; (2) los inesperados resultados conseguidos con los presentes sistemas de catalizador se miden en relación al sistema usual de catalizador de platino-renio, según se enseña, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. nº 3.415.737, de Klulsdahl; (3) con la expresión "resto de renio" se pretende significar la forma catalíticamente activa de la entidad renio en el sistema de catalizador; y (4) los carbonilos metálicos han sido sugeridos en general en la técnica anterior para uso en la preparación de catalizadores, tal como en las patentes de los EE.UU. nos. 3.591.649, 4.048.110 y 2.798.051; pero, que se sepa, nadie ha sugerido nunca el uso de estos reactivos en el sistema de catalizador de platino-renio, particularmente cuando sustancialmente todo el componente platino del catalizador está presente en una forma reducida (es decir, el metal) antes de la incorporación del componente renio-carbonilo. Una vía hacia una mayor interacción platino-renio, permitida por la presente invención, procede de la teoría de que el efecto del renio sobre un catalizador de platino es muy sensible al tamaño de partícula del resto de renio; dado que en el presente método

5

10

15

20

25

30

el renio se pone sobre el catalizador en una forma en que se acompleja con una molécula de monóxido de carbono, que es sabido que tiene fuerte afinidad para el platino, es razonable suponer que cuando el platino esté ampliamente dispersado sobre el soporte, un efecto del ligando CO es atraer al resto de renio hacia los puntos de platino del catalizador, consiguiendo así una dispersión y un tamaño de partícula del resto de renio en el catalizador que imita de cerca a las correspondientes condiciones del platino. La segunda vía hacia una mayor interacción platino-renio depende de la teoría de que el efecto del renio sobre un catalizador de platino es máximo cuando el resto de renio está unido a puntos individuales de platino; el uso de ligandos CO platinófilos, como lo exige la presente invención, actúa entonces facilitando la adsorción o quimisorción del resto de renio sobre el punto de platino, de manera que una porción sustancial del resto de renio se deposita o fija en o cerca del punto de platino, donde el platino actúa anclando al renio, haciéndole así más resistente a la sinterización a alta temperatura. La tercera vía hacia una mayor interacción platino-renio se basa en la teoría de que el estado activo para el resto de renio en el sistema de catalizador de renio-platino es el estado metálico elemental, y que la mejor interacción platino-renio se consigue cuando la proporción de renio en estado metálico se maximiza; el uso de un compuesto de renio-carbonilo para introducir el renio en la composición catalítica asegura convenientemente la disponibilidad de más renio metal, ya que todo el renio de este reactivo está presente en estado metálico elemental. Otra vía hacia una

mayor interacción platino-renio se deriva de la teoría de que el oxígeno a alta temperatura es perjudicial para tanto la forma activa del resto de renio (es decir, el metal) como la dispersión de la misma en el soporte (es decir, se sospecha que el oxígeno a altas temperaturas cause síntesis del resto de renio); dado que el catalizador de la presente invención no se somete a tratamiento a alta temperatura con oxígeno tras incorporar el renio, se conserva la máxima interacción platino-renio. La teoría final para explicar la mayor interacción platino-renio se deriva de la idea de que los puntos activos para el catalizador de platino-renio son básicamente cristalitas de platino metálico cuya superficie ha sido enriquecida en renio metálico; dado que el concepto de la presente invención requiere que el renio se deposite sobre la superficie de cristalitas de platino bien dispersados, vía un complejo platinófilo de renio-carbonilo, la probabilidad de enriquecimiento superficial aumenta mucho para el presente método en relación a la asociada con la dispersión independiente, al azar, de ambos cristalitas, que ha caracterizado a los métodos de preparación de la técnica anterior. Desde luego se ha de reconocer que todos estos factores pueden estar implicados en alguna medida en la explicación global de los impresionantes resultados asociados con el presente sistema de catalizador superactivo.

La presente invención proporciona, en una realización, una nueva composición catalítica bimetalica que comprende una combinación de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente de renio-carbonilo pirolizado, con un material poroso que contiene una dispersión uni-

forme de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente del grupo del platino, mantenido en estado metálico elemental.

5 En otra realización, la composición catalítica en cuestión comprende una combinación de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente de renio-carbonilo pirolizado, con un material soporte poroso que contiene una cantidad catalíticamente eficaz de un componente halógeno y una dispersión uniforme de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente del grupo del platino mantenido en estado metálico elemental.

10 Preferiblemente, los componentes están presentes en la composición catalítica en cantidades suficientes para que tengan como resultado que la composición contenga calculado en base elemental, 0,01 a 2% en peso de metal del grupo del platino, 0,01 a 5% en peso de renio y 0,1 a 3,5% en peso de halógeno.

15 La presente invención contempla además composiciones catalíticas definidas en las realizaciones anteriores, donde el material soporte poroso contiene, antes de la adición del componente de renio-carbonilo pirolizado, una cantidad catalíticamente eficaz de un componente elegido del grupo que consta de estaño, plomo, germanio, cobalto, níquel, hierro, wolframio, cromo, molibdeno, bismuto, indio, galio, cadmio, zinc, uranio, cobre, plata, oro, uno o más de los metales tierras raras, y mezclas de ellos.

20 En otro aspecto, la invención se define como una composición catalítica que comprende el producto de reacción pirolizado formado haciendo reaccionar un compues-

to o complejo de renio-carbonilo con un material soporte poroso que contiene una dispersión uniforme de una cantidad catalíticamente eficaz de un metal del grupo del platino mantenido en estado metálico elemental, y sometiendo luego el producto de reacción resultante a condiciones de pirólisis, elegidas para descomponer el componente de renio-carbonilo.

Otra realización implica un procedimiento para convertir un hidrocarburo, que comprende poner en contacto el hidrocarburo e hidrógeno con la composición catalítica superactiva definida en cualquiera de las realizaciones anteriores, bajo condiciones de conversión de hidrocarburos.

Una realización muy preferida comprende un procedimiento para reformar una fracción de gasolina, que comprende poner en contacto la fracción de gasolina e hidrógeno con las composiciones catalíticas multimetálicas superactivas definidas en cualquiera de las realizaciones anteriores, bajo condiciones de reformación elegidas para producir un reformado de alto octano.

Una realización especialmente preferida es un procedimiento para producir hidrocarburos aromáticos, que comprende poner en contacto una fracción de hidrocarburo rica en precursores aromáticos e hidrógeno, con una composición catalítica ácida que comprende una combinación de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente de renio-carbonilo pirolizado con un material soporte poroso que contiene una cantidad catalíticamente eficaz de un componente halógeno y una dispersión uniforme de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente del grupo del

platino mantenido en estado metálico elemental, efectuándose dicha puesta en contacto bajo condiciones de producción de aromáticos seleccionadas para producir una corriente efluente rica en hidrocarburos aromáticos.

5 Considerando primero el material soporte poroso utilizado en la presente invención, se prefiere que el material sea un soporte poroso, adsorbente, de gran superficie específica, que tenga una superficie específica de 25 a 500 m²/g. El material soporte poroso debe ser relativamente refractario a las condiciones utilizadas en el procedimiento de conversión de hidrocarburos, y se pretende incluir dentro del ámbito de la presente invención materiales soporte que se han utilizado tradicionalmente en catalizadores de conversión de hidrocarburos de doble función, tales como: (1) carbono activado, coque o carbón mineral; (2) sílice o gel de sílice, carburo de silicio, arcillas, y silicatos, incluyendo los preparados sintéticamente y los presentes en la naturaleza, que se pueden tratar o no con ácido, por ejemplo arcilla attapulgita, caolín, tierra de diatomeas, tierra de batán, caolín, y kieselguhr; (3) cerámica, porcelana, ladrillo refractario machacado, bauxita; (4) óxidos inorgánicos refractarios tales como alúmina, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de cromo, óxido de berilio, óxido de vanadio, óxido de cesio, óxido de hafnio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de torio, sílice-alúmina, sílice-óxido de magnesio, óxido de cromo-alúmina, alúmina-óxido de boro, sílice-óxido de zirconio; (5) aluminosilicatos ceolíticos cristalinos tales como mordenita y/o faujasita presentes en la naturaleza o preparados sintéticamente,

30

ya sea en forma de hidrógeno o en una forma que haya sido tratada con cationes multivalentes; (6) espinelas tales como $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ y otros compuestos similares que tienen la fórmula $MO-Al_2O_3$, donde M es un metal que tiene una valencia de 2; y (7) combinaciones de elementos de uno o más de esos grupos. Los materiales soporte porosos preferidos para uso en la presente invención son óxidos inorgánicos refractarios, obteniéndose buenos resultados con un material soporte de alúmina. Son materiales de alúmina adecuados las alúminas cristalinas conocidas como alúmina gamma, eta y zeta, dando buenos resultados la alúmina gamma o eta. Además, el material soporte de alúmina puede contener proporciones pequeñas de otros óxidos inorgánicos refractarios bien conocidos, tales como sílice, óxido de zirconio u óxido de magnesio; sin embargo, un soporte preferido es gamma-alúmina o eta-alúmina sustancialmente pura. El soporte de alúmina se puede preparar en cualquier forma deseada, tal como esferas, píldoras, tortas, extruídos, polvos, gránulos o tabletas, y utilizar en cualquier tamaño deseado. Los materiales soporte preferidos tienen una densidad aparente de 0,3 a 0,8 g/cc, y unas características de superficie específicas tales que el diámetro medio de poros es 20 a 300 Angstroms, el volumen de poros es 0,1 a 1 cc/g y la superficie específica es 100 a 500 m^2/g . Se obtienen típicamente buenos resultados con un material soporte de alúmina gamma que se usa en forma de partículas esféricas que tienen: un diámetro relativamente pequeño (es decir, típicamente alrededor de 1,6 mm), una densidad volumétrica aparente de 0,3 a 0,8 g/cc, un volumen de poros de aproximadamente

30

16108

0,4 ml/g y una superficie específica de 150 a 250 m²/g.

Otro material soporte de alúmina preferido se sintetiza a partir de un polvo de alúmina cristalina sin igual que ha sido caracterizado en las patentes de los EE.UU. nº 3.852.190 y 4.012.313 como subproducto de una reacción de síntesis Ziegler de alcohol superior, según se describe en la patente de los EE.UU, nº 2.892.858, de Ziegler. Para fines de simplificación, se usa aquí el nombre "alúmina Ziegler" para identificar este material. Está disponible actualmente de Conoco Chemical Division de Continental Oil Company, bajo la marca registrada Catapal. Este material es un monohidrato de alfa-alúmina (boehmita) de pureza extremadamente alta, del que se ha mostrado que tras calcinación a alta temperatura produce una gamma-alúmina de alta pureza. Está disponible en el comercio en tres formas: (1) Catapal SB - un polvo secado por pulverización que tiene una superficie específica típica de 250 m²/g; (2) Catapal NG - una alúmina secada en horno rotatorio que tiene una superficie específica típica de 180 m²/g y (3) Dispál M - un producto dispersable, finamente dividido, que tiene una superficie específica típica de aproximadamente 185 m²/g. Para los fines de la presente invención, un material de partida preferido es el polvo secado por pulverización, Catapal SB, que se puede preparar con cualquier forma o tipo deseado de material soporte, conocido por los expertos en la técnica, tal como esferas, varillas, píldoras, nódulos, tabletas, gránulos, extruídos y formas similares. Un tipo preferido de material soporte para la presente invención es un extruído cilíndrico que tiene un diámetro de 0,8 a 3,2 mm (especialmente alrededor

de 1,6 mm) y una relación longitud a diámetro (L/D) de 1:1 a 5:1, siendo especialmente preferida una relación L/D de 2:1. Además, el material soporte de alúmina Ziegler puede contener pequeñas proporciones de otros óxidos inorgánicos refractarios bien conocidos, tales como sílice, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de cromo, óxido de berilio, óxido de vanadio, óxido de cesio, óxido de hafnio, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de torio y materiales similares, que se pueden mezclar en la pasta extruible antes de la extrusión de la misma. De la misma manera se pueden incorporar en este material soporte aluminosilicatos ceolíticos cristalinos, tal como mordenita y/o faujasita presentes en la naturaleza o preparados sintéticamente, ya sea en forma de hidrógeno o en una forma que haya sido tratada con un catión multivalente, tal como una tierra rara, mezclando partículas finamente divididas de los mismos en la pasta extruible, antes de la extrusión de la misma. Un material soporte preferido de este tipo es alúmina Ziegler sustancialmente pura que tiene una densidad volumétrica aparente (DVA) de 0,6 a 1 g/cc (especialmente una DVA de 0,7 a 0,85 g/cc), una superficie específica de 150 a 280 m²/g (preferiblemente 185 a 235 m²/g), y un volumen de poros de 0,3 a 0,8 cc/g.

Un primer ingrediente esencial del catalizador en cuestión es el componente del grupo del platino, con lo que se pretende cubrir el uso de platino, iridio, osmio, rutenio, rodio, paladio o mezclas de ellos como primer componente de la composición catalítica superactiva. Una característica esencial de la presente invención es

que sustancialmente todo este componente del grupo del platino esté dispersado uniformemente por todo el material soporte poroso, en estado metálico elemental, antes de la incorporación del ingrediente de renio-carbonilo. La cantidad de este componente constituirá generalmente 0,01 a 2% en peso de la composición catalítica final, calculado en base elemental.

Este componente del grupo del platino se puede incorporar en el material soporte poroso de cualquier manera adecuada de la que se sepa que da como resultado una distribución relativamente uniforme de este componente en el material soporte, tal como coprecipitación o cogelificación, intercambio de iones o impregnación. El método preferido para preparar el catalizador implica la utilización de un compuesto soluble, descomponible de metal del grupo del platino, para impregnar el material soporte de manera relativamente uniforme. Por ejemplo, este componente se puede añadir al soporte desmenuzando este último con una solución acuosa de ácido cloroplatínico o cloroirídico o cloropaládico, o tricloruro de rodio.

Se prefiere especialmente incorporar un componente halógeno en el material soporte poroso que contiene metal del grupo del platino, antes de las reacciones del mismo con el reactivo de renio-carbonilo. Aunque la forma precisa de la química de la asociación del componente halógeno con el material soporte no se conoce enteramente, es habitual en la técnica decir que el componente halógeno está combinado con el material soporte, o con el metal del grupo del platino, en forma del haluro, (p. ej. como el cloruro). Este halógeno combinado puede ser flúor, cloro,

yodo, bromo o mezclas de ellos. De estos, para los fines de la presente invención se prefieren el flúor y particularmente el cloro. El halógeno se puede añadir al material soporte de cualquier manera adecuada, ya sea durante la preparación del soporte o antes o después de la adición del componente del grupo del platino. Por ejemplo, el halógeno se puede añadir en cualquier etapa de la preparación del material soporte, o al material soporte calcinado, como una solución acuosa de un compuesto adecuado descomponible que contiene halógeno, tal como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro amónico, etc. El componente halógeno, o una porción del mismo, se puede combinar con el material soporte durante la impregnación de este último con el componente del grupo del platino; por ejemplo, por utilización de una mezcla de ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno. En otra situación, el hidrosol de alúmina que se utiliza típicamente para formar un material soporte de alúmina preferido puede contener halógeno, y aportar así al menos una porción del componente halógeno a la composición final. Para reformación, el halógeno se combinará típicamente con el material soporte en cantidad suficiente para que dé como resultado una composición final que contenga 0,1 a 3,5% en peso. En realizaciones de isomerización o hidrocraqueo se prefiere generalmente utilizar cantidades relativamente mayores de halógeno en el catalizador, que van típicamente hasta aproximadamente 10% en peso de halógeno, calculado en base elemental, y más preferiblemente alrededor de 1 a alrededor de 5% en peso. Se ha de entender que el nivel especificado de componente halógeno en el presente catali-

5 zador superactivo se puede conseguir o mantener durante el uso en la conversión de hidrocarburos, añadiendo continua o periódicamente a la zona de reacción un compuesto descomponible que contiene halógeno, tal como un cloruro orgánico (p. ej. dicloruro de etileno, tetracloruro de carbono, cloruro de t-butilo) en una cantidad de 1 a 100 ppm en peso de la alimentación hidrocarbonada, y preferiblemente 1 a 10 ppm en peso.

10 Una vez combinado el componente del grupo del platino con el material soporte poroso, el material soporte resultante, que contiene metal del grupo del platino, se secará generalmente a una temperatura de 93 a 316°C durante un periodo de típicamente 1 a 24 horas, y luego se oxidará a una temperatura de 371 a 593°C en atmósfera de aire u oxígeno, durante un periodo de 0,5 a 10 o más horas, para convertir sustancialmente todo el componente del grupo del platino en el correspondiente óxido del grupo del platino. Cuando se utiliza en la presente composición el componente halógeno preferido, los mejores resultados se obtienen generalmente cuando el contenido de halógeno en el material soporte que contiene metal del grupo del platino se ajusta durante esta etapa de oxidación por inclusión de un halógeno, o compuesto que contiene halógeno, en la atmósfera de aire u oxígeno utilizada. Para los fines de la presente invención, el halógeno particularmente preferido es cloro, y se recomienda mucho que el compuesto de halógeno utilizado en esta etapa de halogenación sea ácido clorhídrico o una sustancia productora de ácido clorhídrico. En particular, cuando el componente halógeno del catalizador es cloro, se prefiere usar una proporción molar de

15
20
25
30

H₂O a HCl de 5:1 a 100:1, durante al menos una porción de la etapa de oxidación que sigue a la impregnación con metal del grupo del platino, para ajustar el contenido final de cloro en el catalizador a 0,1 a 3,5% en peso. Preferiblemente, la duración de esta etapa de halogenación es 1 a 5 horas.

Una característica crítica de la presente invención implica someter el material soporte resultante que contiene metal del grupo del platino, oxidado, y típicamente tratado con halógeno, a una etapa de reducción sustancialmente libre de agua, antes de la incorporación del componente renio mediante el reactivo de renio-carbonilo. La importancia de esta etapa de reducción viene de la observación del autor del presente invento de que cuando se intenta preparar la presente composición catalítica sin reducir primero el componente del grupo del platino, no se obtiene ninguna mejora significativa del sistema de catalizador de platino-renio; dicho de otra forma, el hallazgo del autor del presente invento es que es esencial que el componente del grupo del platino esté bien dispersado en el material soporte poroso en estado metálico elemental, antes de la incorporación del componente renio por el método sin igual de la presente invención, para que haya interacción sinérgica del renio-carbonilo con el metal dispersado del grupo del platino. Por tanto, esta etapa de reducción está destinada a reducir sustancialmente todo el componente del grupo del platino al estado metálico elemental, y asegurar una dispersión relativamente uniforme y finamente dividida de este componente metálico por todo el material soporte poroso. Preferible-

mente, en esta etapa se usa como agente reductor una corriente de hidrógeno sustancialmente puro y seco (con el uso de la palabra "seco" se quiere decir que contiene menos de 20 ppm en vol. de agua, y preferiblemente menos de 5 ppm en vol. de agua). El agente reductor se pone en contacto con el material soporte oxidado, que contiene metal del grupo del platino, bajo condiciones que comprenden una temperatura de reducción de 232 a 649°C durante un periodo de 0,5 a 10 horas, elegido para reducir sustancialmente todo el componente del grupo del platino al estado metálico elemental. Una vez conseguido este estado de metal del grupo del platino dispersado finamente dividido en el material soporte poroso, es importante evitar ambientes y/o condiciones que pudieran estorbar o cambiar este estado; específicamente, se prefiere con mucho mantener el material soporte recientemente reducido que contiene el metal del grupo del platino, bajo una capa de gas inerte para evitar cualquier posibilidad de contaminación del mismo, por agua o por oxígeno.

Un segundo ingrediente esencial de la presente composición catalítica superactiva es un componente de renio que se ha decidido caracterizar como renio-carbonilo pirolizado, para dar énfasis al hecho de que el resto de renio de interés en la presente invención es el renio producido descomponiendo un renio-carbonilo en presencia de una dispersión finamente dividida de un metal del grupo del platino, y en ausencia de materiales tales como oxígeno o agua, que podrían interferir con la interacción básica deseada del componente de renio-carbonilo con el componente de metal del grupo del platino, como se ha explica-

do antes. En vista del hecho de que todo el renio contenido en un compuesto de renio-carbonilo está presente en estado metálico elemental, un requisito esencial de la presente invención es que el producto de reacción resultante del compuesto o complejo de renio-carbonilo con el material soporte cargado de metal del grupo del platino no sea sometido a condiciones que pudieran interferir de alguna manera con el mantenimiento del resto de renio en estado metálico elemental; en consecuencia, la evitación de cualesquiera condiciones que tendieran a causar la oxidación de cualquier porción del ingrediente renio o del ingrediente del grupo del platino es un requisito para conseguir completamente la interacción sinérgica experimentada por la presente invención. Este componente de renio se puede utilizar en la composición resultante en cualquier cantidad que sea catalíticamente eficaz, correspondiendo típicamente la cantidad preferida a 0,01 a 5% en peso de la misma, calculado en base al renio elemental. La regla tradicional para el sistema de catalizador de renio-platino es que los mejores resultados se consiguen cuando la cantidad del componente renio se fija en función de la cantidad del componente del grupo del platino, y también es válida para la presente composición; específicamente, se hallan los mejores resultados con una relación atómica de renio a metal del grupo del platino de 0,1:1 a 10:1, comprendiendo un intervalo especialmente útil 0,2:1 a 5:1, y consiguiéndose resultados superiores a una relación atómica de renio a metal del grupo del platino de 1:1.

El ingrediente de renio-carbonilo se puede hacer reaccionar con el material soporte poroso que contiene

metal del grupo del platino reducido de cualquier manera adecuada conocida por los expertos en la técnica de formulación de catalizadores, que tenga como resultado un contacto relativamente bueno entre el complejo de renio-carbonilo y el componente del grupo del platino contenido en el material soporte poroso. Un método aceptable para incorporar el compuesto de renio-carbonilo en la composición implica sublimar el complejo de renio-carbonilo, bajo condiciones que le permitan pasar a la fase vapor sin ser descompuesto, y poner luego en contacto el sublimado resultante de renio-carbonilo con el material soporte poroso que contiene metal del grupo del platino, bajo condiciones destinadas a conseguir un contacto íntimo del reactivo de carbonilo con el metal del grupo del platino dispersado sobre el material soporte. Típicamente, este método se efectúa bajo vacío, a una temperatura de 21 a 121°C durante un periodo de tiempo suficiente para hacer reaccionar la cantidad deseada de renio con el material soporte. En algunos casos se puede mezclar un gas vehículo inerte, tal como nitrógeno, con el sublimado de renio-carbonilo, para facilitar la íntima puesta en contacto del mismo con el material soporte poroso cargado de platino. Una manera particularmente preferida de conseguir esta etapa de reacción con renio-carbonilo es un método de impregnación, donde el material soporte poroso cargado de platino se impregna con una solución adecuada que contiene la cantidad deseada del complejo de renio-carbonilo. Para los fines de la presente invención, se prefieren las soluciones orgánicas, aunque se puede utilizar cualquier solución adecuada, siempre que no tenga interacción con el re-

5 nio-carbonilo ni cause la descomposición del mismo. Evidentemente, la solución orgánica debe ser anhidra, para evitar la interacción perjudicial del agua con el compuesto de renio-carbonilo. Los disolventes adecuados son cualquiera de los disolventes orgánicos comúnmente disponibles, tal como uno de los éteres, alcoholes, cetonas, aldehidos, parafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos disponibles, por ejemplo acetona, acetilacetona, benzaldehido, pentano, hexano, tetracloruro de carbono, metilisopropilcetona, 10 benceno, éter n-butílico, éter dietílico, etilenglicol, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, y disolventes orgánicos análogos. Los mejores resultados se obtienen ordinariamente cuando el disolvente es acetona; en consecuencia, la solución de impregnación preferida es renio-carbonilo 15 disuelto en acetona anhidra. El complejo de renio-carbonilo adecuado para uso en la presente invención puede ser el propio renio-carbonilo puro, o un renio-carbonilo sustituido tal como los haluros de renio-carbonilo, incluyendo los cloruros, bromuros y yoduros, y complejos similares de renio-carbonilo sustituido. Tras impregnación del 20 material soporte con el componente de renio-carbonilo, es importante que el disolvente se elimine o evapore del catalizador antes de la descomposición del componente de renio-carbonilo mediante la etapa de pirólisis descrita más adelante. La razón de la eliminación del disolvente 25 es que el autor del presente invento cree que la presencia de materiales orgánicos, tales como hidrocarburos o derivados de hidrocarburos, durante la etapa de pirólisis del renio-carbonilo, es muy perjudicial para la interacción sinérgica asociada con la presente invención. Este disol-

30

5 -vente se elimina sometiendo el material soporte, impregnado de renio-carbonilo, a una temperatura de 38 a 121°C en presencia de un gas inerte, o bajo condiciones de vacío, hasta que ya no se observe que salga sustancialmente nada más de disolvente del material impregnado. En el caso preferido, en el que se usa acetona como disolvente de impregnación, este secado del material soporte impregnado requiere típicamente alrededor de media hora a una temperatura de aproximadamente 107°C, bajo condiciones de vacío moderadas.

10 Tres haber incorporado el componente de renio-carbonilo en el material soporte poroso cargado de platino, la composición resultante, según la presente invención, se somete a condiciones de pirólisis destinadas a descomponer sustancialmente todo el material de renio-carbonilo, sin oxidar ni al componente del grupo del platino ni al de renio-carbonilo descompuesto. Esta etapa se efectúa preferiblemente en una atmósfera que sea sustancialmente inerte para el renio-carbonilo, tal como una atmósfera que contenga nitrógeno o gas noble. Preferiblemente, esta etapa de pirólisis tiene lugar en presencia de una corriente de hidrógeno sustancialmente puro y seco. Desde luego, está dentro del ámbito de la presente invención efectuar la etapa de pirólisis bajo condiciones de vacío. Se prefiere mucho efectuar esta etapa en ausencia sustancial de oxígeno libre y sustancias que pudieran producir oxígeno libre bajo las condiciones elegidas. Análogamente, está claro que los mejores resultados se obtienen cuando esta etapa se efectúa en ausencia total de agua y de hidrocarburos y otros materiales orgánicos. Se han obtenido

los mejores resultados pirolizando renio-carbonilo cuando se usa una corriente de hidrógeno anhidro, bajo condiciones de pirólisis que comprenden una temperatura de 149 a 482°C, preferiblemente 204 a 399°C, una velocidad espacial horaria de gas de 250 a 1500 hr⁻¹, durante un periodo de 0,5 a 5 horas, hasta que ya no se observa más desprendimiento de monóxido de carbono. Tras haber pirolizado el componente de renio-carbonilo, una práctica muy preferida es mantener la composición catalítica resultante en un ambiente inerte (es decir, una capa de nitrógeno o gas inerte similar), hasta que el catalizador se carga a una zona de reacción para uso en la conversión de hidrocarburos.

La composición catalítica pirolizada resultante, en algunos casos, se puede someter beneficiosamente a una etapa de presulfuración destinada a incorporar en la composición catalítica de 0,01 a 1% en peso de azufre, calculado en base elemental. Preferiblemente, este tratamiento de presulfuración tiene lugar en presencia de hidrógeno y un compuesto descomponible adecuado que contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de peso molecular inferior, sulfuros orgánicos, etc. Típicamente, este método comprende tratar el catalizador pirolizado con un gas de sulfuración, tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que contiene aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno, bajo condiciones suficientes para efectuar la deseada incorporación de azufre, incluyendo generalmente una temperatura comprendida entre 10 hasta 538°C. Es generalmente práctica prefe-

5 rida efectuar esta etapa de presulfuración bajo condiciones sustancialmente exentas de agua y exentas de oxígeno. Esté dentro del ámbito de la presente invención mantener o conseguir el estado sulfurado del presente catalizador durante el uso en la conversión de hidrocarburos, añadiendo continua o periódicamente un compuesto descomponible que contiene azufre, elegido entre los antes mencionados, al reactor que contiene el catalizador superactivo, en cantidad suficiente para proporcionar 1 a 500 ppm en peso, preferiblemente 1 a 20 ppm en peso de azufre, basado en la carga de hidrocarburo. Según otro modo de operación, esta etapa de sulfuración se puede efectuar durante la etapa de pirólisis, utilizando un reactivo de renio-carbonilo que tenga un ligando que contenga azufre, o añadiendo H₂S a la corriente de hidrógeno que se usa preferiblemente en ella.

10 En las realizaciones de la presente invención en las que se usa la presente composición catalítica multimetálica superactiva para la deshidrogenación de hidrocarburos deshidrogenables, o para la hidrogenación de hidrocarburos hidrogenables, una práctica preferida es ordinariamente incluir un componente de metal alcalino o alcalino-térreo en la composición, antes de la adición del componente de renio-carbonilo, y minimizar o eliminar el componente halógeno preferido. Más precisamente, este ingrediente opcional se elige del grupo que consta de los compuestos de los metales alcalinos - cesio, rubidio, potasio, sodio y litio - y los compuestos de los metales alcalino-térreos - calcio, estroncio, bario y magnesio. Se obtienen generalmente buenos resultados en estas realizaciones

cuando este componente constituye 0,1 a 5% en peso de la composición, calculado en base elemental. Este componente opcional de metal alcalino o alcalino-térreo se puede incorporar en la composición por cualquiera de las maneras conocidas, prefiriéndose la impregnación con una solución acuosa de un compuesto descomponible adecuado, soluble en agua.

Un ingrediente opcional para el catalizador multimetálico superactivo de la presente invención es un componente de haluro metálico de tipo Friedel-Crafts. Este ingrediente es particularmente útil en las realizaciones de conversión de hidrocarburos de la presente invención en las que se prefiere que el catalizador utilizado tenga asociada con él una función de ácido fuerte o de craqueo - por ejemplo una realización en la que se hayan de hidro-craquear o isomerizar los hidrocarburos con el catalizador de la presente invención. Entre los haluros metálicos adecuados del tipo de Friedel-Crafts se incluyen el cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro férrico, bromuro férrico, cloruro de zinc y compuestos similares, produciendo ordinariamente los mejores resultados los haluros de aluminio, y particularmente el cloruro de aluminio. En general, este ingrediente opcional se puede incorporar en la composición de la presente invención por cualquiera de los métodos usuales para añadir haluros metálicos de este tipo, y ya sea antes o después de añadir el reactivo de renio-carbonilo; sin embargo, los mejores resultados se obtienen ordinariamente cuando el haluro metálico se sublima sobre la superficie del material soporte, tras haberle añadido el renio, según el método preferido expuesto en

la patente de los EE.UU. nº 2.999.074. El componente se puede utilizar generalmente en cualquier cantidad que sea catalíticamente eficaz, prefiriéndose generalmente un valor elegido en el intervalo de 1 a 100% en peso del material soporte.

5

Según la presente invención, un material de carga de hidrocarburo e hidrógeno se ponen en contacto con el presente catalizador multimetálico pirolizado superactivo, en una zona de conversión de hidrocarburos. Esta puesta en contacto se puede efectuar usando el catalizador en un sistema en lecho fijo, un sistema en lecho móvil, un sistema en lecho fluidizado, o en una operación de tipo discontinuo; sin embargo, debido al riesgo de pérdidas por atrición del valioso catalizador, y a ventajas de funcionamiento bien conocidas, se prefiere usar bien un sistema de lecho fijo o un sistema de lecho móvil en fase densa, tal como se muestra en la patente de los EE.UU. nº 3.725.249.

10

15

También se contempla que la etapa de puesta en contacto se pueda efectuar en presencia de una mezcla física de partículas del catalizador de la presente invención y partículas de un catalizador usual de doble función, de la técnica anterior.

20

25

En el caso de que el catalizador multimetálico superactivo de la presente invención se use en una operación de reformación, el sistema de reformación comprenderá típicamente una zona de reformación que contiene uno o más lechos fijos o lechos móviles en fase densa de los catalizadores. En un sistema en lecho múltiple, está dentro del alcance de la presente invención, desde luego, el uso del presente catalizador en menos de todos los lechos, usando

30

un catalizador convencional de doble función en el resto de los lechos. Esta zona de reformación puede ser uno o más reactores separados, con medios adecuados de calentamiento entre ellos para compensar la naturaleza endotérmica de las reacciones que tienen lugar en cada lecho de catalizador. La corriente de alimentación de hidrocarburo que se carga a este sistema de reformación comprenderá fracciones de hidrocarburo que contienen naftenos y parafinas que hierven en el intervalo de la gasolina. Los materiales de carga preferidos son aquellos consistentes esencialmente en naftenos y parafinas, aunque en algunos casos también pueden estar presentes aromáticos y/u olefinas. En esta clase preferida se incluyen las gasolinas de destilación directa, gasolinas naturales, gasolinas sintéticas, gasolinas parcialmente reformadas y similares. Por otra parte, frecuentemente es ventajoso cargar gasolinas craqueadas térmica o catalíticamente, o fracciones de las mismas que hierven más alto. También se pueden usar con ventaja mezclas de gasolinas de destilación directa y craqueadas. El material de carga de gasolina puede ser una gasolina del intervalo completo de ebullición, que tiene un punto de ebullición inicial de 10 a 65°C y un punto de ebullición final comprendido entre 163 y aproximadamente 218°C, o puede ser una fracción elegida de la misma, que generalmente será una fracción que hierve más alto comúnmente denominada nafta pesada - por ejemplo, una nafta que hierve en el intervalo de C₇ a 204°C.

En otras realizaciones de conversión de hidrocarburos, el material de carga será del tipo usual utilizado habitualmente para la clase concreta de conversión

de hidrocarburos que se esté efectuando. Por ejemplo, en una realización típica de isomerización, el material de carga puede ser un material parafínico rico en parafinas normales C_4 a C_8 , o un material rico en butano normal, o un material rico en n-hexano, o una mezcla de isómeros de xileno, o un material que contiene olefina, etc. En una realización de deshidrogenación, el material de carga puede ser cualquiera de los hidrocarburos deshidrogenables conocidos, tal como un compuesto alifático, que contiene 2 a 30 átomos de carbono por molécula, una parafina normal de C_4 a C_{30} , un alcohilaromático de C_8 a C_{12} , un nafteno, y similares. En realizaciones de hidrocrqueo, el material de carga será típicamente un gasoil, aceite de ciclo craqueado pesado, etc. Además, los alcohilaromáticos olefinas y naftenos pueden ser isomerizados convenientemente usando el catalizador de la presente invención. Análogamente, los hidrocarburos puros o hidrocarburos sustancialmente puros se pueden convertir en productos más valiosos usando el catalizador multimetálico ácido de la presente invención en cualquiera de los procedimientos de conversión de hidrocarburos conocidos en la técnica, que usen un catalizador de doble función.

En una realización de reformación, se prefiere generalmente utilizar la composición catalítica multimetálica pirolizada superactiva en un ambiente sustancialmente exento de agua. Es esencial, para conseguir este estado en la zona de reformación, el control del nivel de agua presente en el material de carga y la corriente de hidrógeno que están cargando a la zona. Los mejores resultados se obtienen ordinariamente cuando la cantidad total de agua

que entra en la zona de conversión, procedente de cualquier fuente, se mantiene en un nivel menor de 50 ppm, y preferiblemente menor de 20 ppm, expresado como peso de agua equivalente en el material de carga. En general, esto se puede conseguir por control cuidadoso del agua presente en el material de carga y en la corriente de hidrógeno. El material de carga se puede secar usando cualquier medio de secado adecuado conocido en la técnica, tal como un adsorbente sólido usual que tenga gran selectividad para el agua, por ejemplo, aluminosilicatos cristalinos sódicos o cálcicos, gel de sílice, alúmina activada, tamices moleculares, sulfato cálcico anhidro, sodio de gran superficie específica, y adsorbentes similares. Análogamente, el contenido de agua en el material de carga se puede ajustar por operaciones adecuadas de separación, en una columna de fraccionamiento o dispositivo similar. Y en algunos casos se puede usar ventajosamente una combinación de secado por adsorbente y secado por destilación, para efectuar una eliminación casi completa de agua del material de carga. En un modo de operación especialmente preferido, el material de carga se seca hasta un nivel correspondiente a menos de 5 ppm en peso de agua equivalente. En general, se prefiere mantener la corriente de hidrógeno que entra en la zona de conversión de hidrocarburos a un nivel de aproximadamente 10 ppm en vol. de agua o menos, y más de preferiblemente alrededor de 5 ppm en vol. o menos. Si el nivel de agua en la corriente de hidrógeno es demasiado alto, el secado de la misma se puede efectuar convenientemente poniendo en contacto la corriente de hidrógeno con un desecador adecuado, tal como los mencionados antes.

En la realización de reformación, una corriente efluente se retira de la zona de reformación y se hace pasar por unos medios de enfriamiento hasta una zona de separación, mantenida típicamente a -4 a 66°C , donde una corriente gaseosa rica en hidrógeno se separa de una corriente de producto líquido de alto octano, comúnmente denominada reformado sin estabilizar. Cuando el nivel de agua en la corriente de hidrógeno está fuera del intervalo antes especificado, al menos una porción de esta corriente gaseosa rica en hidrógeno se retira de la zona de separación y se hace pasar por una zona de absorción que contiene un adsorbente selectivo para el agua. La corriente resultante de hidrógeno sustancialmente exento de agua se puede recircular luego por diferentes medios de compresión de nuevo a la zona de reformación. Típicamente, la fase líquida de la zona de separación se retira y trata de forma común en un sistema de fraccionamiento, para ajustar la concentración de butano, controlando así la volatilidad de la fracción frontal del reformado resultante.

Las condiciones de operación utilizadas en las numerosas realizaciones de conversión de hidrocarburo de la presente invención son, en general, las habitualmente utilizadas en la técnica para la reacción concreta, o combinación de reacciones, que se haya de efectuar. Por ejemplo, entre las condiciones de isomerización de alcohol aromáticos, olefines y parafines se incluyen: una temperatura de 0 a 538°C ; una presión de la atmosférica a 100 atmósferas, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de $0,5:1$ a $20:1$, y una VEHL (velocidad espacial horaria de líquido) de $0,2$ a 10 hr^{-1} . Entre las condiciones de

deshidrogenación se incluyen: una temperatura de 371 a 677°C, una presión de 0,1 a 10 atmósferas, una velocidad horaria espacial de líquido de 1 a 40 hr⁻¹ y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 1:1 a 20:1. Análogamente, entre las condiciones típicas de hidrocraqueo se incluyen: una presión de 35 a 205 atmósferas, una temperatura de 204 a 482°C, una VEHL de 0,1 a 10 hr⁻¹ y una relación de hidrógeno a material de carga de 178 a 1.780 v/v.

En la realización de reformación de la presente invención, la presión utilizada se elige en el intervalo de 1 a 69 atmósferas, siendo la presión preferida 4,4 a 42 atmósferas. Se obtienen resultados particularmente buenos a presión baja o moderada, concretamente una presión de 4,4 a 24,8 atmósferas. De hecho, una ventaja singular de la presente invención es que permite un funcionamiento estable a presión menor que la hasta ahora utilizada con éxito en los sistemas de reformación llamados "continuos" (es decir, reformación durante periodos de aproximadamente 5250 a aproximadamente 70.000 o más litros de carga por kg de catalizador, sin regeneración), con sistemas de catalizador usuales de platino-renio. En otras palabras, el catalizador multimetálico pirolizado superactivo de la presente invención permitió efectuar el funcionamiento de un sistema de reformación continuo a presión menor (es decir, 4,4 a 24,8 atmósferas), durante una vida del catalizador en ciclo antes de regeneración aproximadamente igual o mejor que la conseguida antes de ahora con catalizadores usuales de platino-renio a mayor presión (es decir, 21,4 a 42 atmósferas). Por otra parte, las extraordinarias características de actividad y estabilidad de la actividad

del catalizador de la presente invención, en relación a un catalizador usual de platino-renio, permiten efectuar la operación de reformación a presiones de 21,4 a 42 atmósferas, para conseguir una vida del catalizador en ciclo sustancialmente aumentada antes de regeneración.

La temperatura requerida para reformación con el presente catalizador es marcadamente menor que la requerida para una operación similar de reformación usando un catalizador de platino-renio de alta calidad de la técnica anterior. Esta significativa y deseable característica de la presente invención es consecuencia de la superior actividad del catalizador multimetálico pirolizado superactivo de la presente invención, para las reacciones de mejora de octano que se inducen preferiblemente en una operación típica de reformación. Por tanto, la presente invención requiere una temperatura comprendida entre 371 y 538°C, y preferiblemente 454 a 566°C. Como es bien sabido por los expertos en la técnica de la reformación continua, la selección inicial de la temperatura, dentro de este intervalo amplio, se hace primordialmente en función del octano deseado para el producto reformado, considerando las características del material de carga y el catalizador. Ordinariamente, la temperatura se aumenta luego lentamente durante la marcha, para compensar la inevitable desactivación que tiene lugar, para proporcionar un producto de octano constante. Por tanto, una característica de la presente invención es que no sólo los requisitos de temperatura inicial son menores, sino que también la velocidad a que se aumenta la temperatura, para mantener un producto de octano constante, es para el presente sistema

catalítico al menos igual de buena, si no mejor, que para una operación equivalente con un sistema de catalizador de platino-renio de alta calidad de la técnica anterior; por ejemplo, un catalizador preparado según las enseñanzas de la patente de los EE.UU. nº 3.415.737. Además, para el catalizador de la presente invención, el rendimiento medio de C_5^+ y la estabilidad de rendimiento de C_5^+ son iguales o mejores que para este catalizador de reformación bimetálico, de alta calidad, de la técnica anterior. Las superiores características de actividad, selectividad y estabilidad del presente catalizador se pueden utilizar de un cierto número de maneras, muy beneficiosas, para permitir un comportamiento mejorado de un procedimiento de reformación catalítica, en relación al obtenido en una operación similar con un catalizador de platino-renio de la técnica anterior, siendo algunas de ellas: (1) el índice de octano del producto C_5^+ se puede aumentar sin sacrificar rendimiento medio de C_5^+ y/o período de funcionamiento del catalizador. (2) la duración de la operación de procedimiento (es decir, período de funcionamiento del catalizador o vida en ciclo) antes de que se haga necesaria la regeneración, puede ser aumentada. (3) el rendimiento de C_5^+ se puede aumentar más disminuyendo la presión media del reactor, sin cambio en el período de funcionamiento del catalizador. (4) los costes de inversión se pueden disminuir sin sacrificio de la vida en ciclo ni del rendimiento de C_5^+ , disminuyendo los requisitos de gas de recirculación ahorrando así coste de capital para capacidad del compresor o disminuyendo los requisitos de carga inicial de catalizador, ahorrando así coste de catalizador y coste de capi-

tal de los reactores. (5) la capacidad de producción se puede aumentar significativamente sin sacrificio de la vida del catalizador en ciclo ni del rendimiento de C_5^+ , si se dispone de suficiente capacidad de calentador.

5

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

10

Análogamente, la velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) usada en la reformación se elige en el intervalo de 0,1 a 10, prefiriéndose un valor comprendido entre 1 y 5. De hecho, una característica de la presente invención

15

es que permite efectuar operaciones a una VEHL mayor que la que normalmente se puede conseguir de manera estable en un procedimiento de reformación continuo con un catalizador de reformación de platino-renio, de alta calidad, de la técnica anterior. Esta última característica tiene un

20

inmenso significado económico, ya que permite que un procedimiento de reformación continuo funcione al mismo nivel de capacidad de producción con menos existencias de catalizador, o a un nivel de capacidad de producción muy aumentado con las mismas existencias de catalizador que

25

se han usado hasta ahora con catalizadores usuales de reformación de platino-renio sin sacrificio de la vida del catalizador antes de la regeneración.

30

EJEMPLO I

Un material soporte de alúmina, que comprende esferas de 1,6 mm, se preparó: formando un sol de hidroxicloriguro de aluminio disolviendo nódulos de aluminio sustancialmente puros en una solución de ácido clorhídrico, añadiendo hexametilentetramina al sol de alúmina resultante, gelificando la solución resultante dejándole caer gota a gota en un baño de aceite, para formar partículas esféricas de un hidrogel de alúmina, envejeciendo y lavando las partículas resultantes, y finalmente secando y calcinando las partículas envejecidas y lavadas, para formar partículas esféricas de gamma-alúmina que contienen aproximadamente 0,3% en peso de cloruro combinado. Se dan detalles adicionales de este método de preparación del material soporte de gamma-alúmina preferido en las enseñanzas de la patente de los EE.UU. nº 2.620.314.

Luego se preparó una solución de impregnación acuosa que contenía ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno. El material soporte de alúmina se mezcló luego con la solución de impregnación. La cantidad de reactivo metálico contenido en esta solución de impregnación se calculó para que diese como resultado una composición final que contuviese, en base elemental, 0,375% en peso de platino. Para asegurar una dispersión uniforme del componente de platino por todo el material soporte, la cantidad de cloruro de hidrógeno usada en esta solución de impregnación fue aproximadamente 2% en peso de las partículas de alúmina. Esta etapa de impregnación se efectuó añadiendo las partículas de material soporte a la mezcla de

impregnación con agitación constante. Además, el volumen de la solución fue aproximadamente el mismo que el volumen aparente de las partículas de material soporte de alúmina, de manera que todas las partículas estaban sumergidas en la solución de impregnación. La mezcla de impregnación se mantuvo en contacto con las partículas de material soporte durante un período de aproximadamente 1/2 a aproximadamente 3 horas, a una temperatura de aproximadamente 21°C. Luego se elevó a aproximadamente 107°C la temperatura de la mezcla de impregnación, y el exceso de solución se evaporó en un período de aproximadamente 1 hora. Las partículas impregnadas secas resultantes se sometieron luego a un tratamiento de oxidación en una corriente de aire seco, a una temperatura de aproximadamente 524°C y una VEHG de aproximadamente 500 hr⁻¹, durante aproximadamente 1/2 hora. Esta etapa de oxidación estaba destinada a convertir sustancialmente todo el ingrediente de platino a la correspondiente forma de óxido de platino. Las esferas oxidadas resultantes se pusieron subsiguientemente en contacto, en una etapa de tratamiento con halógeno, con una corriente de aire que contenía H₂O y HCl en relación molar de aproximadamente 30:1, durante aproximadamente 2 horas, a 524°C y una VEHG de aproximadamente 500 hr⁻¹, para ajustar el contenido de halógeno en las partículas de catalizador a un valor de aproximadamente 13 en peso. Las esferas tratadas con halógeno se sometieron luego a una segunda etapa de oxidación con una corriente de aire seco a 524°C y una VEHG de 500 hr⁻¹, durante un período adicional de aproximadamente 1/2 hora.

Las partículas resultantes de material soporte

que contiene platino, oxidado y tratado con halógeno, se sometieron luego a un tratamiento de reducción en seco, destinado a reducir sustancialmente todo el componente de platino al estado elemental, y a mantener una dispersión uniforme de este componente en el material soporte. Esta etapa de reducción se efectuó poniendo en contacto las partículas con una corriente de hidrógeno seco, exento de hidrocarburo, que contenía menos de 5 ppm en vol. de H₂O, a una temperatura de aproximadamente 566°C, presión ligeramente mayor que la atmosférica, caudal de hidrógeno a través de las partículas correspondiente a una VEHG de aproximadamente 400 hr⁻¹, y durante un período de aproximadamente 1 hora.

El complejo de renio-carbonilo, Re₂(CO)₁₀, se disolvió luego en un disolvente de acetona anhidra, para preparar la solución de renio-carbonilo que se usó como vehículo para hacer reaccionar el renio-carbonilo con el material soporte que contiene el platino metal uniformemente dispersado. La cantidad de complejo usada se eligió para que diese como resultado un catalizador acabado que contiene aproximadamente 0,375% en peso de derivado de renio metálico-carbonilo. La solución resultante de renio-carbonilo se puso luego en contacto, bajo condiciones de impregnación apropiadas, con el material soporte de alúmina que contiene platino, reducido, resultante de la etapa de reducción antes descrita. Las condiciones de impregnación utilizadas fueron: un tiempo de contacto de aproximadamente media a aproximadamente tres horas, una temperatura de aproximadamente 21°C y una presión aproximadamente atmosférica. Es importante observar que esta etapa de im-

pregnación se efectuó bajo capa de nitrógeno, para excluir el oxígeno del ambiente, y esta etapa se efectuó también bajo condiciones anhidras. Luego se separó el disolvente de acetona bajo flujo de nitrógeno, a una temperatura de aproximadamente 79°C durante un período de aproximadamente una hora. Las partículas resultantes impregnadas de renio-carbonilo, secas, se sometieron luego a una etapa de pirólisis destinada a descomponer el compuesto de carbonilo. Esta etapa implicó someter las partículas impregnadas de carbonilo a una corriente de hidrógeno que fluye a una primera temperatura de aproximadamente 110°C durante aproximadamente media hora, a una VEHG de aproximadamente 600 hr⁻¹ y a presión atmosférica. Luego, en la segunda porción de la etapa de pirólisis, la temperatura de las partículas impregnadas se elevó a aproximadamente 302°C durante un intervalo adicional de aproximadamente una hora, hasta que ya no fue evidente el desprendimiento de CO. El catalizador resultante se mantuvo luego bajo una capa de nitrógeno, hasta que se cargó al reactor en el ensayo de reformación descrito más adelante.

Una muestra de la composición catalítica resultante que contiene renio-carbonilo y platino, pirolizada, se analizó y se halló que contenía, en base elemental, aproximadamente 0,375% en peso de platino, aproximadamente 0,375% en peso de renio y aproximadamente 1,0% en peso de cloruro. El catalizador resultante se dividió luego en dos porciones separadas, la primera de las cuales se denomina en lo sucesivo catalizador A y la segunda de las cuales se denomina en lo sucesivo catalizador B.

EJEMPLO II

5 Para comparar la composición catalítica multi-
metálica ácida superactiva de la presente invención, con
un sistema de catalizador de platino-renio de la técnica
anterior, de manera calculada para hacer resaltar la in-
teracción beneficiosa del componente de renio-carbonilo
pirolizado con el componente de platino, se hizo un ensayo
de comparación entre el catalizador de la presente inven-
10 ción, preparado según el Ejemplo I, catalizador A, y un
catalizador testigo que era un catalizador de reformación
bimetálico de la técnica anterior, que es similar al cata-
lizador ejemplificado en las enseñanzas de la patente de
los EE.UU. nº 3.415.737, de Klusdahl. El catalizador tes-
15 tigo se denomina en lo sucesivo catalizador C, y era una
combinación usual de platino, renio y cloruro con una alú-
mina, que se preparó por coimpregnación de platino y renio
usando una solución de impregnación que contenía las can-
tidades requeridas de ácido cloroplatínico, ácido per-ré-
20 nico y ácido clorhídrico. Este catalizador testigo conte-
nía estos metales en exactamente las mismas cantidades
que el catalizador de la presente invención; es decir, el
catalizador contenía 0,375% en peso de platino, 0,375% en
peso de renio y aproximadamente 1,0% en peso de cloruro.
25 Así, el catalizador C es representativo de los sistemas
de catalizador bimetálico de platino-renio de la técnica
anterior.

Estos catalizadores se sometieron luego separa-
damente a un ensayo de evaluación de reformación catalí-
tica, acelerado, de alta intensidad, destinado a determi-

5

nar en un período de tiempo relativamente corto sus características relativas de actividad, selectividad y estabilidad, en un procedimiento para reformación de una fracción de gasolina de relativamente bajo octano. En todos los ensayos se utilizó el mismo material de carga, y sus características pertinentes se exponen en la Tabla I.

10

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

TABLA 1.

Análisis del material de carga

Densidad relativa a 15°C	0,7424
Perfil de destilación, °C:	
Punto de ebullición inicial	99
Punto de ebullición 5%	104
Punto de ebullición 10%	110
Punto de ebullición 30%	118
Punto de ebullición 50%	137
Punto de ebullición 70%	144
Punto de ebullición 90%	158
Punto de ebullición 95%	162
Punto de ebullición final	180
Cloruro, ppm en peso	0,2
Nitrógeno, ppm en peso	0,1
Azufre, ppm en peso	0,1
Agua, ppm en peso	10
Índice de octano, F-1 limpio	35,6
Parafinas, % en vol.	67,4
Naftenos, % en vol.	23,1
Aromáticos, % en vol.	9,5

16108

Cada experiencia consistió en una serie de períodos de evaluación de 24 horas, y cada uno de estos períodos comprende un período de 12 horas fuera de línea seguido por un período de 12 horas de ensayo, durante el cual el producto reformado C_5^+ de la instalación se recogió y analizó. Las experiencias de ensayo para los catalizadores A y C se efectuaron bajo condiciones idénticas, que comprenden una VEHL de $2,0 \text{ hr}^{-1}$, una presión de 21,4 atm, una relación gas a aceite de 3,5:1, y una temperatura de entrada al reactor que se ajustó continuamente en todo el ensayo, para conseguir y mantener como objetivo un octano research de C_5^+ igual a 100.

Ambas experiencias se efectuaron en una unidad de reformación a escala de instalación piloto, que comprendía un reactor que contiene un lecho fijo del catalizador sometido a evaluación, una zona de separación de hidrógeno, una columna desbutanizadora, y los adecuados medios de calentamiento, medios de bombeo, medios de condensación, medios de compresión, y equipo usual similar. 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 hasta la temperatura de conversión deseada. La mezcla calentada se hace pasar luego descendientemente a un reactor que contiene el catalizador sometido a evaluación, como lecho estático. Luego se retira una corriente efluente del fondo del reactor, se enfría a aproximadamente 130°C y se hace pasar a una zona de separación gas-líquido, donde se separa una fase gaseosa rica en hidrógeno de una fase de hidrocarburo líquido. Una porción de la fase gaseosa se hace pasar lue-

P-

go continuamente a través de un lavador de sodio de gran
área superficial, y la corriente gaseosa resultante que
contiene hidrógeno, sustancialmente exenta de agua y exen-
ta de azufre, se devuelve al reactor para suministrar la
5 corriente de recirculación de hidrógeno. El exceso de fase
gaseosa de la zona de separación se recupera como corriente
de producto que contiene hidrógeno (comúnmente denominada
"gas de recirculación en exceso". La fase líquida de la
zona de separación se retira de ella y se pasa a una co-
10 lumna desbutanizadora, donde los extremos ligeros (es de-
cir, C_1 a C_4) se toman por la cabeza como gas del desbuta-
nizador, y la corriente de reformado C_5+ se recupera como
producto principal de fondos.

Los resultados de los ensayos separados efec-
15 tuados con los catalizadores superactivos de la presente
invención, catalizadores A y B, y el catalizador testigo 1,
catalizador C, se presentan en las Figuras 1, 2 y 3, en
función del tiempo, medido en días, con aceite, represen-
tado en el eje horizontal. La Figura 1 muestra gráficamente
20 la relación entre los rendimientos de C_5+ , expresados
como tanto por ciento de volumen de líquido (LV%) de la
carga para cada uno de los catalizadores. Por otra parte,
la Figura 2 representa la pureza observada del hidrógeno
en tanto por ciento en moles de la corriente de gas de re-
25 circulación, para cada uno de los catalizadores. Y final-
mente, la Figura 3 señala la temperatura de entrada al
reactor necesaria para cada catalizador, para conseguir
un objetivo de índice de octano research igual a 100.

Haciendo referencia ahora a los resultados del
30 ensayo de comparación presentado en las Figuras 1, 2 y 3

16108

para los catalizadores A y C, es inmediatamente evidente que la composición catalítica multimetálica superactiva de la presente invención sobrepasó sustancialmente el comportamiento del catalizador usual de platino-renio, testigo en las áreas de actividad y estabilidad de la actividad. Volviendo a la Figura 1, se puede establecer que la selectividad a C_5^+ para el catalizador A fue ligeramente menor que la que presenta el catalizador C con estabilidad de rendimiento similar. Este pequeño sacrificio de rendimiento de C_5^+ se puede compensar aumentando el nivel de severidad, como se explicará conjuntamente con la discusión de los resultados para el catalizador B. Las selectividades a hidrógeno para estos dos catalizadores se dan en la Figura 2, y está claro por los datos que hay un pequeño sacrificio de selectividad a hidrógeno, que acompaña al avance de la presente invención; el autor del invento atribuye esta selectividad disminuída a hidrógeno al tremendo aumento de la actividad de los metales puesto de manifiesto por el presente sistema de catalizador de platino-renio sin igual. Dicho de otra forma, está claro de los datos de selectividades a hidrógeno que el nuevo sistema de platino-renio de la presente invención está produciendo mucha más actividad de metal que el sistema de catálisis de platino-renio de la técnica anterior; en consecuencia, la actividad de hidrogenolisis está a alto nivel, con el aumento correspondiente de hidrocarburos de extremo ligero. Esta selectividad disminuída para el hidrógeno es un fenómeno comúnmente observado para sistemas de catalizador de actividad extremadamente grande. Los datos presentados en la Figura 3 resaltan de inmediato la sor-

5

10

15

20

25

30

prendente y significativa diferencia de actividad entre los dos sistemas de catalizador. De los datos presentados en la Figura 3 está claro que el catalizador A era consistentemente 14°C a 17°C más activo que el catalizador testigo, cuando los dos catalizadores se hicieron funcionar exactamente bajo las mismas condiciones. Este es un resultado extremadamente sorprendente, debido a la incapacidad de los sistemas de catalizador de platino-renio de la técnica anterior para mostrar cualquier avance de actividad respecto al sistema tradicional de platino; así, por los datos de la Figura 3 es inmediatamente evidente que una mejora significativa e inesperada de las características de actividad es una ventaja principal del catalizador de platino-renio de la presente invención. Aplicando la bien conocida regla aproximada de que la velocidad de reacción se duplica aproximadamente por cada 11°C de cambio de la temperatura de reacción, es manifiesto que el catalizador A es aproximadamente el doble de activo que el catalizador C. Este significativo avance en las características de actividad está unido a una estabilidad de la actividad para el catalizador A, en relación al catalizador C, que es al menos tan buena o ligeramente mejor que la del sistema de catalizador de la técnica anterior. La estabilidad de la actividad se juzga quizá mejor examinando las pendientes de las dos curvas para el catalizador A y catalizador C representadas en la Figura 3. En suma, el efecto acumulativo de los datos representados en las Figuras 1, 2 y 3 indica que el sistema de catalizador de la presente invención es significativamente más activo que el catalizador testigo, y que este acusado aumento de actividad se consigue con

un sacrificio pequeño de la pureza del hidrógeno y del rendimiento de C_5^+ .

Esta deficiencia del rendimiento de C_5^+ se puede compensar, como es bien sabido por los expertos en la técnica, por ajuste del nivel de severidad, que se consigue fácilmente en vista del tremendo aumento de actividad manifestado por el catalizador A. Para probar este punto para este sistema de catalizador, los datos para el catalizador B, un catalizador de la presente invención, se presentan también en las Figuras 1, 2 y 3, representados en función de la vida del catalizador medida en días, con aceite. La única diferencia entre las experiencias para el catalizador A y C y para el catalizador B es una ligera modificación del nivel de severidad, que está destinada a cambiar algo de la superactividad del sistema de renio-carbonilo por un rendimiento aumentado de C_5^+ . En este caso concreto, esto se consiguió haciendo funcionar el catalizador B a una presión menor en 6,8 atm que la usada para las experiencias con el catalizador A y C (es decir, 14,6 atm). Todos los otros parámetros para el catalizador B se mantuvieron a los mismos valores antes usados para las experiencias con los catalizadores A y C. Un estudio de los resultados para el catalizador B, presentados en las Figuras 1, 2 y 3, indica que el aumento de nivel de severidad asociado con la disminución de presión para el catalizador B fue suficiente para elevar el rendimiento de C_5^+ , para el catalizador B, a un nivel que estaba sustancialmente mejorado respecto al presentado por el catalizador testigo. Análogamente, la diferencia entre las purezas del hidrógeno en los gases de recirculación, para el catalizador testigo y para el catalizador B, se-

gún se representa en la Figura 2, estaba muy disminuida, lo que indica que se había efectuado alguna supresión de la actividad de hidrogenólisis mediante variación del nivel de severidad. La característica extraordinaria de esta modificación de severidad de las condiciones se presenta en la Figura 3, donde se muestra que este relativamente importante incremento de la severidad, conseguido mediante una variación de la presión, tenía poco efecto sobre la sorprendente característica de actividad del presente sistema de catalizador. En otras palabras, los datos presentados en las Figuras adjuntas muestran claramente que el presente sistema de catalizador puede usar una variación de presión para cambiar aproximadamente 4 a 6 grados de la ventaja de actividad por aproximadamente una mejora del 3 por ciento en rendimiento de C_5^+ . Desde luego, se ha de resaltar que este cambio de actividad por rendimiento de C_5^+ , para el presente sistema de catalizador, se consiguió con poco o ningún sacrificio de las características de estabilidad, y conservando una sustancial ventaja de actividad respecto al sistema usual de catalizador.

En el análisis final, está claro por los datos presentados en las Figuras 1, 2 y 3, para los catalizadores A, B y C, que el uso de un componente de renio-carbonilo pirolizado, para interacción con una composición catalítica que contiene platino, proporciona un medio eficiente y eficaz para activar significativamente un catalizador ácido de conversión de hidrocarburos que contiene un metal del grupo del platino, cuando se utiliza en una operación de reformación a alta severidad. Está igualmente

claro por estos resultados que el sistema de catalizador de la presente invención presente diferencia de clase, más que de grado, respecto a los sistemas de catalizador de platino-renio de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un procedimiento mejorado para la conversión catalítica de hidrocarburos, que comprende poner en contacto un hidrocarburo con una composición catalítica que incluye una combinación de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente de renio-carbonilo pirolizado con un material soporte poroso que contiene una dispersión uniforme de una cantidad catalíticamente eficaz de un componente del grupo del platino, mantenido en el estado metálico elemental, efectuándose la puesta en contacto del hidrocarburo con la composición catalítica en presencia de hidrógeno y bajo condiciones de reformación que incluyen una temperatura de 371 a 593°C, una presión de 1 a 69 atm, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 a 10 hr⁻¹ y una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 1:1 a 20:1.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que las condiciones de reformación utilizadas incluyen una presión de 4,4 a 24,8 atm.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el componente del grupo del platino es platino.

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

1 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que el componente del grupo del platino es rodio.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que el componente del grupo del platino es iridio.

5 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 6ª, en el que la composición contiene los
componentes en una cantidad, calculada en base al metal ele-
mental, correspondiente a 0,01 a 2% en peso de metal del
grupo del platino y 0,01 a 5% en peso de renio.

10 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 7ª, en el que el material soporte poroso
contiene una cantidad catalíticamente eficaz de un componen-
te halógeno.

15 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª,
en el que el componente halógeno está presente en la compo-
sición en cantidad suficiente para dar como resultado una
composición que contiene, en base elemental, 0,1 a 3,5% en
peso de halógeno.

20 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª,
ó 9ª, en el que el componente halógeno es cloruro combina-
do.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 10ª, en el que el material soporte poroso
es un óxido inorgánico refractario.

25 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª,
en el que el óxido inorgánico refractario es alúmina.

13ª.- Un procedimiento mejorado para la conversión
catalítica de hidrocarburos.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para

P-

1

los fines que se han especificado.

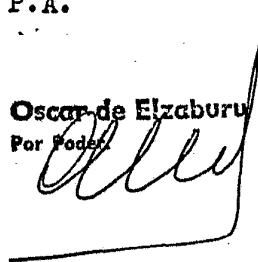
Esta Memoria consta de CINCUENTA Y CINCO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 02.MAY 1979

5

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder



10

15

20

25

30

26049

VAL