



ESPAÑA

19 ES	NUMERO <b>477157</b>	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION <b>25.ENE.1979</b>	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 795.055	9.5.77	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B015//C10G	62 PATENTE DE LA QUE ES CIV'SCNARIA 469.559
------------------------	--	--

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION CATALITICA ACIDA SULFURADA SELECTIVAMENTE"

71 SOLICITANTE (S)

UOP INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

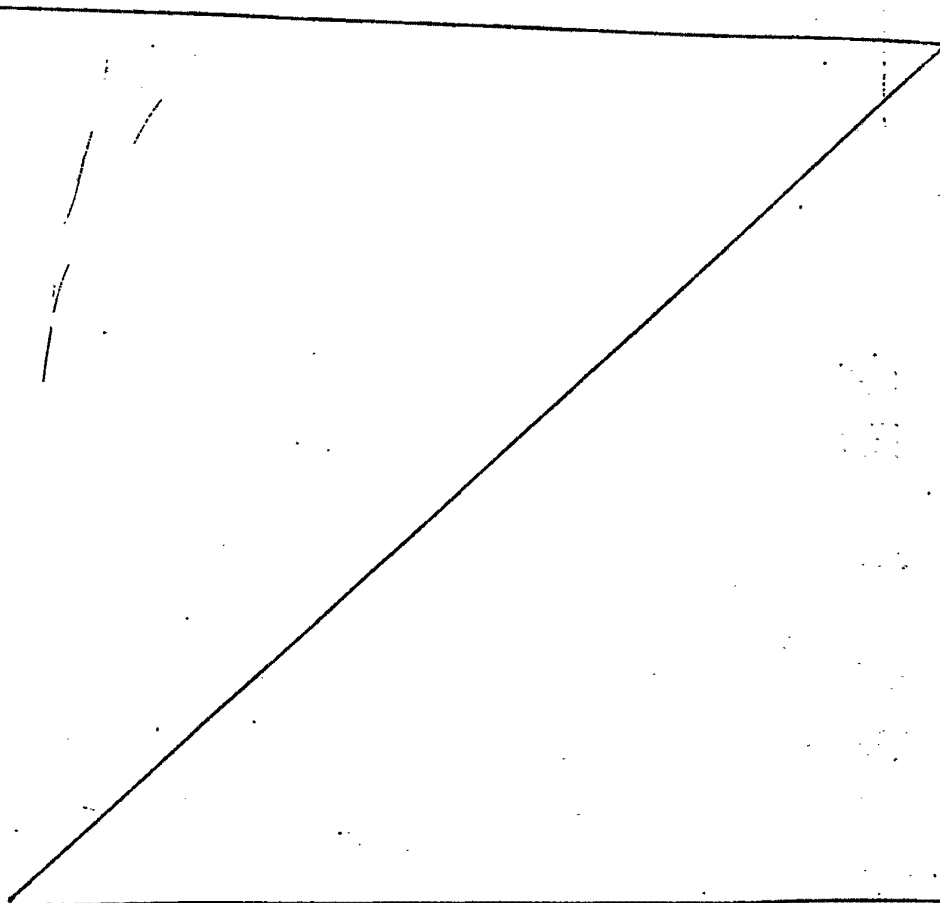
72 INVENTOR (ES)

George John Antos, John Chandler Hayes y Roy Thomas Mitsche

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.000)



1

Memoria Descriptiva

5

10

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-

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 hidrogenación-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        porte para un componente de metal pesado tal como los meta-  
les o compuestos de metales de los Grupos V a VIII de la  
Tabla Periódica a los que se atribuye generalmente la fun-  
ción de hidrogenación-deshidrogenación.

5        Estas composiciones catalíticas se utilizan para  
acelerar reacciones de conversión de hidrocarburos tales  
como hidrocraqueo, hidrogenólisis, isomerización, deshidro-  
genación, hidrogenación, desulfuración, ciclación, polime-  
rización, alcoholación, craqueo, hidroisomerización, desal-  
10        cohilación y transalcoholación. En muchos casos, estos ca-  
talizadores se utilizan en procedimientos en los que se  
producen simultáneamente más de una de las reacciones, ta-  
les como la reformación, en la que una corriente de alimen-  
tación hidrocarburada que contiene parafinas y naftenos se  
15        somete a condiciones que promueven la deshidrogenación de  
naftenos en aromáticos, la deshidrociclación de parafinas  
a aromáticos, la isomerización de parafinas y naftenos, el  
hidrocraqueo y la hidrogenólisis de naftenos y parafinas  
para producir una corriente de producto rica en octanos o  
20        rica en aromáticos. Otro ejemplo es un procedimiento de hi-  
drocraqueo en el que se utilizan estos catalizadores para  
efectuar la hidrogenación y el craqueo selectivos de mate-  
riales insaturados de alto peso molecular y el hidrocraqueo  
selectivo de materiales de alto peso molecular a fin de fa-  
25        bricar productos más valiosos, que generalmente hierven a

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-  
fínicos de cadena recta se pone en contacto con estos ca-  
5 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 tiem-  
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 líticamente 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  
20 que utilizan catalizadores de función doble se mejore sus-  
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 bimetálicos de platino-renio sobre  
alúmina convencional de la técnica anterior como se ilustra  
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  
15                    con un soporte de alúmina convencional y/o por la forma-  
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 hidrogenólisis  
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 hidrogenolisis 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  
25 en un estado sulfurado y donde el estado sulfurado del com

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

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 m<sup>2</sup>/g; (2) Catapal NG -una alúmina secada en  
horno rotativo que tiene una superficie específica típica  
de 180 m<sup>2</sup>/g; y (3) Dispall M -un producto dispersable fina-  
mente dividido que tiene una superficie específica típica  
15 de aproximadamente 185 m<sup>2</sup>/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-  
25 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  
de aceite para formar partículas esféricas de un gel de  
5 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 soporte se prepara preferiblemente mezclando el polvo de alúmina con agua y un agente peptizante adecuado tal como ácido 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 calcinación (PPC) a 500°C de 45 a 65% en peso, siendo especialmente 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 libre volátil utilizado en la mezcla, siendo especialmente preferido un valor de 3 a 4%. La pasta resultante se extruye después a través de una matriz de tamaño adecuado para

15 formar partículas extruidas. Estas partículas se secan luego a una temperatura de 260 a 427°C durante un período de 0,1 a 5 horas, y posteriormente se calcinan a una temperatura de 482 a 816°C durante un período de 0,5 a 5 horas para formar las partículas extruidas preferidas del material

20 soporte de alúmina de Ziegler. El material soporte de alúmina de Ziegler puede contener proporciones menores 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,

25

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,  
aluminosilicatos zeolíticos cristalinos tales como mordeni-  
5 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/cm<sup>3</sup> (especialmente 0,7 a 0,85 g/cm<sup>3</sup>), una su-  
perficie específica de 150 a 280 m<sup>2</sup>/g (preferiblemente 185  
15 a 235 m<sup>2</sup>/g), y un volumen de poros de 0,3 a 0,8 cm<sup>3</sup>/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-  
20 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  
25 estos metales son platino e iridio, y platino y rodio.

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 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 diaminpala-  
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,  
rodio o paladio, tal como ácido cloroplatínico, cloroirí-  
5 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 co, 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-  
furación 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-  
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,  
5 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-  
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-  
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 relativamente 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 renio 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 Ziegler, agua y agente peptizante bien sea antes o después que dicha mezcla se haya transformado en una pasta extruible.  
15 La mezcla resultante del componente de renio y la pasta de alúmina de Ziegler se acaba luego en forma de partículas extruidas por etapas convencionales de extrusión, secado y calcinación. Una forma especialmente preferida de incorporación de este componente en la composición de la presente invención es una etapa de impregnación en la que  
20 el material soporte de alúmina de Ziegler poroso se impregna 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-  
turaleza 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-  
25 crito. Para la reformation, el halógeno se combinará con

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 tina 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 aproxima-  
damente 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-  
timetálico sulfurado selectivamente de la presente inven-  
20 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-  
25 furación selectiva se lleva a cabo preferiblemente sobre

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-  
20 dad del mismo esté asociada con el componente de renio y  
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 sulfu-  
5        ro en una cantidad que excede de la cantidad necesaria pa-  
ra formar la combinación renio-azufre deseada, y separa-  
ción posterior del exceso por una etapa adecuada de des-  
composición del sulfuro del grupo del platino tal como so-  
metiendo el catalizador sobresulfurado a una operación de  
separación con hidrógeno exento de azufre o una mezcla de  
10        hidrógeno exento de azufre e hidrocarburos a una tempera-  
tura de 371 a 593°C hasta que ya no se detecta desprendi-  
miento de sulfuro de hidrógeno. La segunda manera implica  
el reconocimiento de que una reacción observable en un  
procedimiento para la conversión de hidrocarburos catali-  
15        zado por renio metálico elemental es la hidrogenolisis 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 produc-  
20        ción 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 reac-  
ción en cantidades relativamente pequeñas. La cantidad co-  
rrecta de azufre en el catalizador se alcanza entonces exac-  
25        tamente en el momento en que 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; tioaldehidos 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 cantidad muy pequeña de azufre a la zona de reacción que  
10 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  
15 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  
20  
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. Nº 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  
luego a una zona de conversión que contiene un lecho fijo  
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  
uno o más reactores separados con medios de calentamiento  
5 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 arc-  
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  $C_7$  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 hidrocarbureados -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, hidrodeshidrosulfura-  
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  $C_4$  a  $C_8$ , 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 alcoholaromático de  $C_8$  a  $C_{12}$ , un nafteno, y si-  
5 milares. En las realizaciones de hidrocraqueo, el material  
de carga será típicamente un gasoil, un aceite de ciclo pe-  
sado craqueado, etc. Adicionalmente, alcoholaromáticos,  
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-  
5 trol cuidadoso del agua presente en el material de carga  
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 ventajosamen-  
te 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  $66^{\circ}\text{C}$ , 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 10 0 a 538°C, y preferiblemente de aproximadamente 24 a 316°C; 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<sup>-1</sup>. 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-  
taja singular de la presente invención el que permite una  
5 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 m<sup>3</sup> de carga por  
kg de catalizador sin regeneración) con los sistemas cata-  
líticos convencionales de platino-renio. En otros términos,  
10 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 catalí-  
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. Nº 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 fun  
cionamiento con el catalizador. (4) Los costes de las inver  
siones pueden reducirse sin sacrificio alguno en la vida  
de ciclo o en el rendimiento en  $C_5+$  al rebajarse los requere  
5 rimientos en gas de recirculación, por lograrse de este mo  
do ahorros en los costes del capital correspondientes a la  
capacidad del compresor, o por rebajarse los requerimien  
tos de carga inicial de catalizador, ahorrándose de este  
modo costes de catalizador y costes de capital de los reac  
10 tores. (5) La capacidad de producción puede aumentarse sig  
nificativamente 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 in  
vención utiliza también típicamente suficiente hidrógeno  
para proporcionar una cantidad de 1 a 20 moles de hidróge  
no por mol de hidrocarburo que entra en la zona de refor  
mación, obteniéndose resultados excelentes cuando se uti  
lizan 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  
25 conduzcan a una VEHL mayor que la que normalmente se puede

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  
20 volátiles de aproximadamente 26% en peso) con agua suficien-  
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  
una temperatura de aproximadamente 649°C durante un perio-  
10 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 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de aproximadamente  
0,47 cm<sup>3</sup>/g y una DGA (densidad a granel aparente) de apro-  
15 ximadamente 0,8 g/cm<sup>3</sup>.

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-  
5 gler. La etapa de impregnación se llevó a cabo añadiendo  
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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>.  
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  
5        hidrógeno en una etapa de sulfuración selectiva destinada  
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  
10        aproximadamente 1,3% en moles de la misma. Las condiciones  
de sulfuración empleadas fueron: una temperatura de apro-  
ximadamente 566°C, presión atmosférica, una velocidad es-  
pacial de aproximadamente 1800 horas<sup>-1</sup> y un tiempo de tra-  
tamiento de aproximadamente 30 minutos. La cantidad de azu-  
fre en forma de sulfuro incorporada en la composición cata-  
15        lítica en esta etapa de presulfuración se determinó subsi-  
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-  
10 sultado de esta operación de separación de azufre que tuvo  
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-

25048

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

10 Con objeto de comparar la composición catalítica  
multimetálica ácida sulfurada selectivamente de la presen-  
te invención con un catalizador de platino-renio sobre un  
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 Klusdahl. 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-  
perficie específica de  $187 \text{ m}^2/\text{g}$  y un DGA de  $0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Con  
5 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  $\text{m}^3$  de car-  
15 ga hidrocarburada tratados por kg de catalizador utilizado  
( $\text{m}^3/\text{kg}$ ). 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  $\text{m}^3/\text{kg}$  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

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 25  $3,0 \text{ horas}^{-1}$ , una presión de 21,4 atmósferas, una relación

25048

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 adecua-  
10 dos, 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  
15 conversión deseada. La mezcla calentada se hace pasar lue-  
go en dirección de flujo descendente al interior de un  
reactor que contiene el catalizador que se somete a evalua-  
ción como un lecho estacionario. Una corriente de efluente  
se retira luego del fondo del reactor, se enfría a aproxi-  
20 madamente 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 tra-  
vés de un lavador con sodio, de área superficial elevada,  
25 y la corriente de gas que contiene hidrógeno sustancialmen-

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  
de la zona de separación se recupera como la corriente de  
5 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 reform-  
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  
10 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  
A era sustancialmente la misma que la del Catalizador B  
15 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 14°C 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<sub>5</sub>+ y una estabilidad  
del rendimiento en C<sub>5</sub>+ 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 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. Nº 3.415.737.

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 reformación a severidad elevada.

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

15

20

25

1<sup>a</sup>.- Un procedimiento de preparación de una composición catalítica ácida sulfurada selectivamente, que comprende las etapas de: (a) formar una composición que comprende una combinación de 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, tomándose estos porcentajes sobre una base elemental, con un material soporte poroso de alúmina de Ziegler, en donde sustancialmente la totalidad del metal del grupo del platino y el renio están presentes en la forma del óxido correspondiente; (b) someter la composición catalítica oxidada resultante a condiciones de reducción efectivas para reducir sustancialmente la totalidad de los componentes de metal del grupo del platino y de renio al correspondiente estado metálico elemental; (c) sulfurar la composición reducida resultante por contacto de la misma con un reactivo de sulfuración en una cantidad y en condiciones al menos suficientes para convertir una porción

1 sustancial del componente de renio y del componente del  
grupo del platino en el estado sulfurado correspondiente;  
y después de ello, (d) separar sustancialmente la totali-  
dad del sulfuro del componente del grupo del platino resul-  
5 tante de la etapa (c), mientras que se mantiene una por-  
ción sustancial del componente de renio en un estado sulfu-  
rado.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento de preparación de una  
composición catalítica ácida sulfurada selectivamente.

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

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

15

Madrid, 25.ENE.1979

P.A.

**Alberto de Elzoburu**  
Por Poderes

20

25

23019

JL/.

FIG. 1

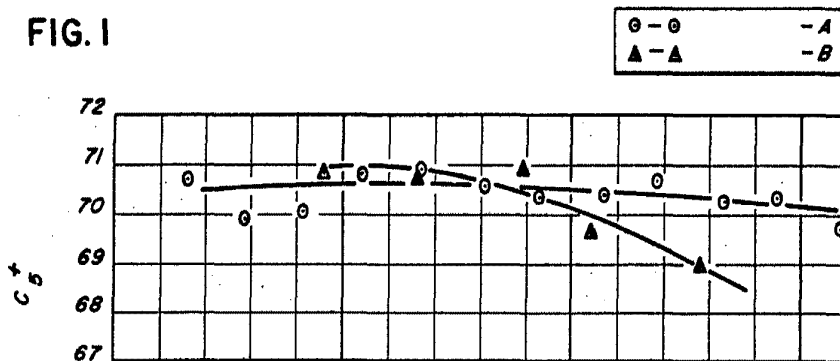


FIG. 2

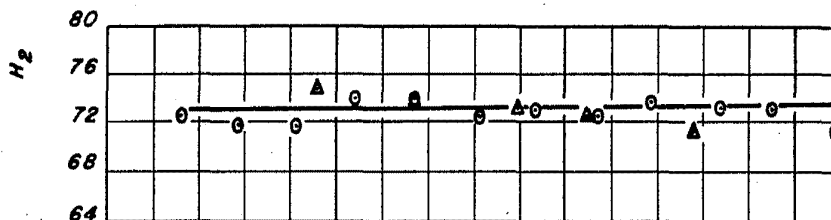
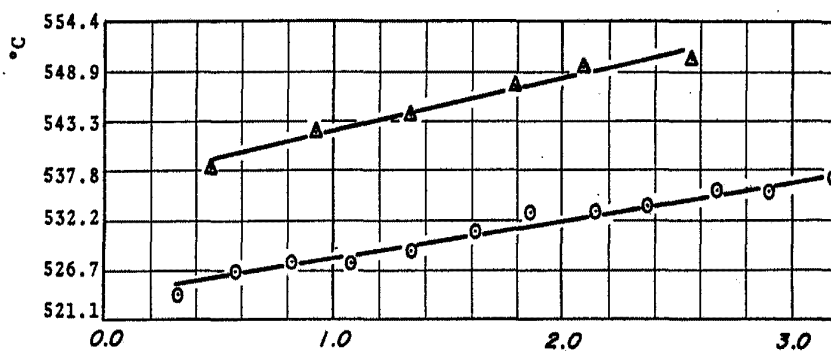


FIG. 3



*Handwritten signature*  
Director of Research  
UOP INC