

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 957**

51 Int. Cl.:

C10G 35/06 (2006.01)
C10G 35/09 (2006.01)
C10G 59/02 (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01)
B01J 27/13 (2006.01)
B01J 27/135 (2006.01)
B01J 27/138 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2018 PCT/US2018/039462**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019 WO19005770**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2018 E 18823699 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3645669**

54 Título: **Procedimiento de reformado que emplea un sistema catalizador con zonas catalizadoras frontales que contienen niveles más altos de álcali**

30 Prioridad:

29.06.2017 US 201762526943 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2024

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)
 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017
 Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

**LAFYATIS, DAVID S.;
 MARR, GARY A. y
 GLOVER, BRYAN K.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 976 957 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de reformado que emplea un sistema catalizador con zonas catalizadoras frontales que contienen niveles más altos de álcali

Declaración de prioridad

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de EE. UU. No. 62/526,943 presentada el 29 de junio de 2017.

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la conversión de hidrocarburos, y más específicamente para el reformado catalítico de hidrocarburos del intervalo de las gasolinas.

- 10 El reformado catalítico de materias primas de hidrocarburos en el intervalo de la gasolina es un procedimiento comercial importante, que se practica en casi todas las refinerías de petróleo importantes del mundo para producir intermedios aromáticos para la industria petroquímica o componentes de gasolina con alta resistencia a la detonación del motor. Las exigencias de los motores de combustión interna de alto rendimiento están aumentando la necesidad de "octanaje" de la gasolina, o resistencia a la detonación del componente de la gasolina. La unidad de reformado catalítico debe operar a niveles más altos para satisfacer estas necesidades de octanaje incrementadas. Esta
15 tendencia crea la necesidad de catalizadores y combinaciones de catalizadores de reformado más efectivos.

- El composite catalizador multifuncional empleado en el reformado catalítico contiene un componente metálico de hidrogenación-deshidrogenación sobre un soporte de óxido inorgánico poroso que proporciona sitios ácidos para el craqueo y la isomerización. Los composites catalizadores que comprenden platino sobre alúmina altamente purificada son particularmente bien conocidos en la técnica. Las personas de experiencia media en la técnica también conocen
20 modificadores metálicos, tales como renio, iridio, estaño y germanio, que mejoran los rendimientos de producto o la vida útil del catalizador en operaciones de reformado de catalizadores de platino.

- La composición del catalizador, las propiedades de la materia prima y las condiciones operativas seleccionadas afectan a la importancia relativa y a la secuencia de las reacciones principales: deshidrogenación de naftenos a aromáticos, deshidrociclación de parafinas, isomerización de parafinas y naftenos, hidrocrqueo de parafinas a hidrocarburos ligeros y formación de coque que se deposita sobre el catalizador. La deshidrogenación de nafteno tiene
25 lugar principalmente en las primeras zonas catalizadoras, mientras que la deshidrociclación se realiza en gran medida en las zonas catalizadoras posteriores. Los altos rendimientos de los productos deseados del intervalo de gasolina se ven favorecidos por las reacciones de deshidrogenación, deshidrociclación e isomerización.

- El rendimiento de los catalizadores empleados en el reformado catalítico de hidrocarburos del intervalo de nafta se
30 mide principalmente mediante tres parámetros.

- La actividad es una medida de la capacidad del catalizador para convertir los reactantes hidrocarbonados en productos a un nivel de exigencia designado, representando el nivel de exigencia una combinación de condiciones de reacción: temperatura, presión, tiempo de contacto y presión parcial de hidrógeno. La actividad normalmente se designa como el número de octano de la corriente de producto de pentanos y pesados ("C₅⁺") de una materia prima determinada con
35 un nivel de exigencia determinado, o a la inversa, como la temperatura requerida para conseguir un índice de octano determinado. La selectividad se refiere al rendimiento del producto de aromáticos petroquímicos o C₅⁺ de una materia prima dada a un nivel de actividad particular. La estabilidad se refiere a la tasa de cambio de actividad o selectividad por unidad de tiempo o de materia prima procesada. La estabilidad de la actividad generalmente se mide como la tasa de cambio de la temperatura de operación por unidad de tiempo o de materia prima para lograr un determinado octanaje de producto de C₅⁺, correspondiendo una menor tasa de cambio de temperatura a una mejor estabilidad de la actividad, dado que las unidades de reformado catalítico normalmente operan a un octanaje del producto relativamente constante. La estabilidad de la selectividad se mide como la tasa de disminución del rendimiento de producto de C₅⁺ o aromáticos por unidad de tiempo o de materia prima.

- Se requiere una mayor actividad del catalizador para satisfacer la necesidad de componentes de gasolina de alto octanaje en condiciones operativas razonables, y la selectividad mejorada del catalizador se vuelve más importante a medida que mayores exigencias operativas reducen el rendimiento del producto deseado.
45

- Las exigencias operativas más altas también aceleran la desactivación del catalizador. La causa principal de la desactivación de un catalizador de doble función en una operación de reformado catalítico es la formación de coque antes mencionada en la superficie del catalizador. Las personas expertas en la técnica conocen bien enfoques
50 alternativos para la reactivación del catalizador. La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo durante una parada periódica de la unidad, es decir, una operación "semirregenerativa", o mediante aislamiento y regeneración de reactores individuales, es decir, un "reactor oscilante" o un sistema "cíclico". En una operación de "continuación", el catalizador se retira mediante un lecho que se mueve lentamente, se regenera, se reactiva y se devuelve a los reactores. El sistema "híbrido" es una combinación de técnicas de regeneración, en el que un reactor asociado con la regeneración
55 continua del catalizador se añade a un sistema de lecho fijo existente. Los reactantes pueden ponerse en contacto con el catalizador en reactores individuales ya sea en forma de flujo ascendente, flujo descendente o flujo radial, prefiriéndose

el modo de flujo radial. La presente invención implica un procedimiento semirregenerativo. Los documentos US 4 929 332 A y US 4 722 780 A describen un procedimiento para el reformado catalítico de hidrocarburos.

Por lo tanto, el problema que afrontan los trabajadores en esta área de la técnica es desarrollar sistemas catalizadores con actividad, selectividad y estabilidad mejoradas para varias materias primas, requisitos de productos y sistemas de reactor. Este problema se ha vuelto más desafiante debido al aumento antes mencionado de la exigencia del reformado catalítico requerido. Los sistemas de multizonas catalizadoras, en los que se emplean diferentes composites catalizadores en las zonas secuenciales del sistema de reactor, son de creciente interés como una solución al problema. Las características de actividad, selectividad y estabilidad de los composites catalizadores individuales son complementarias a las reacciones específicas que ocurren en las diferentes zonas del sistema multizonas.

10 Sumario de la invención

Esta invención se basa en el descubrimiento de que un procedimiento de reformado de multizonas catalizadoras que emplea una zona inicial que tiene una composición catalítica que comprende platino, renio o germanio o una combinación de renio y germanio, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo y halógeno sobre un soporte de catalizador sólido y una zona terminal que tiene una composición catalítica terminal que tiene la ausencia esencial de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo y que comprende platino, renio o germanio o una combinación de renio y germanio, y un halógeno sobre un soporte de catalizador sólido demuestra mejoras de rendimiento sorprendentes con respecto a un sistema de un solo catalizador. Las composiciones catalizadoras en las zonas inicial y terminal pueden incluir un promotor metálico tal como estaño. En algunas realizaciones de la invención, habrá una zona catalizadora o múltiples zonas catalizadoras entre estas dos zonas con un nivel intermedio de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Se ha descubierto que el uso del metal alcalino o metal alcalinotérreo en el catalizador tanto en la zona inicial como en la terminal aumenta sustancialmente la producción de hidrocarburos de C5+ de 0.9 a 1.7%, pero la actividad disminuye tal como en 4-5°C. Con la presente invención se logra una combinación de zonas catalizadoras con mayor rendimiento y menor actividad con zonas catalizadoras que tienen un menor rendimiento y mayor actividad.

La invención se refiere a un procedimiento para el reformado catalítico de hidrocarburos como se define en las reivindicaciones adjuntas.

25 Descripción detallada de la invención

Para reiterar brevemente, una realización de la presente invención se refiere al reformado catalítico de una materia prima hidrocarbonada mediante: (a) hacer reaccionar la materia prima y el hidrógeno en una zona catalizadora inicial con un composite catalítico inicial que comprende platino, renio, germanio o una mezcla de renio y germanio, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, un óxido inorgánico refractario y un halógeno, en el que dicha composición catalizadora de metal alcalino o metal alcalinotérreo en dicha zona catalizadora inicial comprende de 150 a 5000 ppm de potasio; y (b) hacer reaccionar además el efluente resultante en una zona catalizadora terminal con un composite catalítico terminal que tiene la ausencia esencial de potasio y que comprende platino, renio, germanio o una mezcla de renio y germanio, un óxido inorgánico refractario y un halógeno, en el que dicha composición catalizadora terminal comprende menos de 100 ppm de metal alcalino sobre una base elemental.

El procedimiento de reformado catalítico es bien conocido en la técnica. La materia prima hidrocarbonada y un gas rico en hidrógeno se precalientan y se cargan en una zona de reformado que normalmente contiene de dos a cinco reactores en serie. Se proporcionan medios de calentamiento adecuados entre los reactores para compensar el calor endotérmico neto de reacción en cada uno de los reactores.

Las zonas catalizadoras inicial y terminal individuales que contienen respectivamente los composites catalíticos inicial y terminal están situadas típicamente en reactores separados, aunque es posible que las zonas catalizadoras puedan ser lechos separados en un solo reactor. Cada zona catalizadora puede estar situada en dos o más reactores con medios de calentamiento adecuados proporcionados entre los reactores como se describe aquí anteriormente, por ejemplo, con la zona catalizadora inicial situada en el primer reactor y la zona catalizadora terminal en tres reactores subsecuentes. Las zonas catalizadoras segregadas también pueden estar separadas por una o más zonas de reacción que contienen un composite catalizador que tiene una composición diferente de cualquiera de los composites catalizadores de la presente invención.

La zona catalizadora inicial se puede dividir en zonas catalizadoras primera e intermedia que contienen, respectivamente, composites catalíticos primero e intermedio que tienen diferentes composiciones. Las zonas catalizadoras primera e intermedia normalmente están situadas en reactores diferentes, aunque es posible que las zonas catalizadoras puedan ser lechos separados en un solo reactor. Cada una de las zonas catalizadoras primera e intermedia puede estar situada en dos o más reactores con medios de calentamiento adecuados proporcionados entre los reactores como se describe aquí anteriormente. Generalmente, el composite catalítico intermedio se formulará para mitigar la formación de coque y la desactivación del catalizador. Se contempla específicamente, sin limitar la presente invención, que el composite catalítico intermedio contendrá un promotor metálico conocido por las personas de experiencia media en la técnica para inhibir la formación de coque y la desactivación. Tales promotores incluyen, por ejemplo, renio, rodio, rutenio, cobalto, níquel e iridio. Normalmente el promotor es renio.

Los reactantes pueden ponerse en contacto con el catalizador en reactores individuales ya sea en forma de flujo

ascendente, flujo descendente o flujo radial, prefiriéndose el modo de flujo radial. El catalizador está contenido en un sistema de lecho fijo o en un sistema de lecho móvil con una regeneración continua del catalizador asociada. La realización preferida de la presente invención es un sistema de lecho fijo. Las personas expertas en la técnica conocen bien enfoques alternativos para la reactivación del catalizador.

- 5 Semirregenerativo: toda la unidad se opera para mantener la actividad aumentando gradualmente la temperatura para mantener el número de octano del producto, finalmente apagando la unidad para la regeneración y reactivación del catalizador. Cambio de reactor o Cíclico: los reactores individuales se aíslan individualmente mediante disposiciones de distribuidores a medida que el catalizador contenido se desactiva y el catalizador en el reactor aislado se regenera y reactiva mientras los otros reactores permanecen en funcionamiento. Continuo: el catalizador se retira continuamente de los reactores mediante un lecho que se mueve lentamente, y el catalizador se regenera y reactiva antes de ser devuelto a los reactores. Este sistema permite una mayor exigencia operativa y mantiene una alta actividad del catalizador reactivando cada partícula de catalizador durante un período de unos pocos días. Híbrido: reactores semirregenerativos y continuos están contenidos en la misma unidad. Usualmente esto se efectúa añadiendo un reactor continuo a una unidad de procedimiento semirregenerativo existente para proporcionar una operación de mayor exigencia con selectividad mejorada. La realización preferida de la presente invención es un sistema "semirregenerativo" o "de cambio de reactor" o "cíclico"; estos pueden incorporarse a un sistema "híbrido".

El efluente de la zona de reformado se hace pasar a través de un medio de enfriamiento a una zona de separación, típicamente mantenida a de 0° a 65°C, donde se separa un gas rico en hidrógeno de una corriente líquida comúnmente llamada "reformado no estabilizado". La corriente de hidrógeno resultante puede entonces reciclarse mediante medios de compresión adecuados de vuelta a la zona de reformado. La fase líquida de la zona de separación normalmente se retira y procesa en un sistema de fraccionamiento para ajustar la concentración de butano, controlando por ello la volatilidad inicial del reformado resultante.

Materia prima: la corriente de alimentación de hidrocarburos que se carga a este sistema de reformado comprenderá naftenos y parafinas que hierven dentro del intervalo de la gasolina. Las materias primas de carga preferidas son naftas que consisten principalmente en naftenos y parafinas, aunque, en muchos casos, también estarán presentes aromáticos. Esta clase preferida incluye gasolinas de primera destilación, gasolinas naturales, gasolinas sintéticas y similares. Como realización alternativa, frecuentemente es ventajoso cargar gasolinas craqueadas térmica o catalíticamente o naftas parcialmente reformadas. También se pueden usar con ventaja mezclas de naftas de primera destilación y naftas de gasolina craqueadas. La materia prima de carga de nafta del intervalo de gasolina puede ser una gasolina de ebullición completa que tiene un punto de ebullición inicial de 40° a 70°C, y un punto de ebullición final dentro del intervalo de 16° a 220°C, o puede ser una fracción seleccionada de la misma que generalmente será una fracción de punto de ebullición más alto comúnmente denominada nafta pesada, por ejemplo, una nafta con un punto de ebullición en el intervalo de 100° a 200°C. En algunos casos también es ventajoso cargar hidrocarburos puros o mezclas de hidrocarburos que se han recuperado de unidades de extracción, por ejemplo, refinados de la extracción de aromáticos o parafinas de cadena lineal, que se van a transformar en aromáticos.

Es una práctica preferida usar la presente invención en un entorno sustancialmente libre de azufre. Se puede usar cualquier medio de control conocido en la técnica para tratar la materia prima hidrocarbonada que se va a cargar en la zona de reacción de reformado. Por ejemplo, la materia prima puede someterse a procedimientos de adsorción, procedimientos catalíticos o combinaciones de los mismos. Los procedimientos de adsorción pueden emplear tamices moleculares, sílice-alúmina de alta superficie específica, tamices moleculares de carbono, aluminosilicatos cristalinos, carbonos activados, composiciones que contienen metales de alta superficie específica, tales como níquel o cobre, y similares. Se prefiere que estas cargas se traten mediante métodos de pretratamiento catalítico convencionales tales como hidrorefinado, hidrotrotamiento, hidrodosulfuración, etc., para retirar sustancialmente todos los contaminantes sulfurados, nitrogenados y que producen agua de los mismos, y para saturar cualquier olefina que pueda estar contenida en ellas. Los procedimientos catalíticos pueden emplear formulaciones de catalizadores reductores de azufre tradicionales conocidas en la técnica, incluidos soportes de óxidos inorgánicos refractarios que contienen metales seleccionados del grupo que comprende el Grupo VI-B, el Grupo II-B y el Grupo VIII de la Tabla Periódica (véase, Cotton and Wilkinson, *ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY*, (3^a ed., 1972)).

Las condiciones operativas usadas para el procedimiento de reformado de la presente invención incluyen una presión seleccionada dentro del intervalo de 100 a 7000 kPa (abs), siendo la presión preferida de 350 kPa a 4250 kPa (abs). Se obtienen resultados particularmente buenos a baja presión, concretamente una presión de 350 a 2500 kPa. Las condiciones de reformado incluyen una temperatura en el intervalo de 315° a 600°C y preferiblemente de 425° a 565°C. Como es bien conocido por las personas expertas en la técnica del reformado, la selección inicial de la temperatura dentro de este amplio intervalo se realiza principalmente en función del octanaje deseado del producto reformado considerando las características de la carga y del catalizador. Normalmente, la temperatura se aumenta luego lentamente durante el ensayo para compensar la desactivación inevitable que se produce para proporcionar un producto de octanaje constante.

Las condiciones de reformado en la presente invención también incluyen típicamente suficiente hidrógeno para proporcionar una cantidad de 1 a 20 moles de hidrógeno por mol de alimentación de hidrocarburos da que entra a la zona de reformado, obteniéndose excelentes resultados cuando se usan de 2 a 10 moles de hidrógeno por mol de alimentación de hidrocarburos. Asimismo, la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) usada en el reformado se

selecciona del intervalo de 0.1 a 10 h⁻¹, siendo preferido un valor en el intervalo de 1 a 5 h⁻¹.

Soporte de catalizador: la presente invención revisada se refiere a un procedimiento de multizonas catalizadoras para el reformado catalítico de hidrocarburos en el que el composite catalítico inicial comprende platino, renio, germanio o una mezcla de renio y germanio, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo y halógeno sobre un soporte de catalizador sólido y el composite catalítico terminal tiene la ausencia esencial de cualquier metal alcalino o metal alcalinotérreo y comprende platino, halógeno y renio, germanio o una mezcla de renio y germanio sobre un soporte de catalizador sólido. Cada uno de los catalizadores requeridos en el procedimiento de esta invención emplea un material portador o soporte poroso que tiene combinadas con él cantidades catalíticamente efectivas de los metales requeridos y un componente de halógeno.

Considerando en primer lugar el soporte refractario utilizado en la presente invención, se prefiere que el material sea un soporte poroso, absorbente y de alta superficie específica que tenga una superficie específica de 25 a 500 m²/g. El material portador poroso también debería ser de composición uniforme y relativamente refractario a las condiciones utilizadas en el procedimiento de conversión de hidrocarburos. Por la expresión "de composición uniforme" se entiende que el soporte no tiene capas, no tiene gradientes de concentración de las especies inherentes a su composición y es de composición completamente homogénea. De este modo, si el soporte es una mezcla de dos o más materiales refractarios, las cantidades relativas de estos materiales serán constantes y uniformes en todo el soporte. Se pretende incluir dentro del alcance de la presente invención materiales portadores que se han utilizado tradicionalmente en catalizadores de conversión de hidrocarburos de doble función tales como: (1) óxidos inorgánicos refractarios tales como alúmina, óxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de cromo, óxido de zinc, magnesia, toria, boria, sílice-alúmina, sílice-magnesia, cromia-alúmina, alúmina-boria, sílice-zirconia, etc.; (2) cerámica, porcelana, bauxita; (3) sílice o gel de sílice, carburo de silicio, arcillas y silicatos, incluidos aquellos preparados sintéticamente y de origen natural, que pueden o no estar tratados con ácido, por ejemplo arcilla attapulgus, tierra de diatomeas, tierra de batán, caolín, kieselguhr, etc.; (4) aluminosilicatos zeolíticos cristalinos, tales como mordenita y/o faujasita de origen natural o preparados sintéticamente, ya sea en forma hidrogenada o en la forma que ha sido tratada con cationes multivalentes; y (5) combinaciones de uno o más elementos de uno o más de estos grupos.

El óxido inorgánico refractario preferido para uso en la presente invención es la alúmina. Los materiales de alúmina adecuados son las alúminas cristalinas conocidas como gamma-, eta- y theta-alúmina, dando mejores resultados la gamma- o eta-alúmina. El óxido inorgánico refractario preferido tendrá una densidad aparente de 0.3 a 1.01 g/cm³ y características de superficie específica tales que el diámetro medio de poro es de 20 a 300 angstroms, el volumen de poro es de 0.1 a 1 cm³/g y la superficie específica es de 100 a 500 m²/g.

Aunque la alúmina es el óxido inorgánico refractario preferido, una alúmina particularmente preferida es la que se ha caracterizado en las patentes de EE. UU. Nos. 3,852,190 y 4,012,313 como subproducto de una reacción de síntesis de alcohol superior de Ziegler como se describe en la patente de EE. UU. No. 2,892,858 de Ziegler. Para fines de simplificación, dicha alúmina se denominará en lo sucesivo "alúmina Ziegler". La alúmina Ziegler está disponible actualmente en Vista Chemical Company con la marca comercial "Catapal" o en Condea Chemie GmbH con la marca comercial "Pural". Este material es una pseudoboehmita de pureza extremadamente alta que, después de la calcinación a alta temperatura, se ha mostrado que produce una gamma-alúmina de alta pureza. Con este polvo de alúmina puede formarse un material según cualquiera de las técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica de formación de materiales portadores de catalizadores. Se pueden formar partículas esféricas de material portador, por ejemplo, de esta alúmina Ziegler: (1) convirtiendo el polvo de alúmina en un sol de alúmina mediante reacción con un ácido peptizante adecuado y agua y después dejando caer una mezcla del sol resultante y un agente gelificante en un baño de aceite para formar partículas esféricas de un gel de alúmina que se convierten fácilmente en un material portador de gamma-alúmina mediante métodos conocidos: (2) formar un extruido a partir del polvo mediante métodos establecidos y después hacer rodar las partículas de extruido en un disco giratorio hasta que se forman partículas esféricas que luego pueden secarse y calcinarse para formar las partículas deseadas de material portador esférico; y (3) humedecer el polvo con un agente peptizante adecuado y después hacer rodar las partículas del polvo hasta masas esféricas del tamaño deseado. Con este polvo de alúmina también se puede formar cualquier otra forma deseada o tipo de material portador conocido por las personas expertas en la técnica, tales como varillas, píldoras, pelets, comprimidos, gránulos, extruidos y formas similares mediante métodos bien conocidos por los profesionales de la técnica de formar material catalizador. El tipo preferido de material portador para la presente invención es un extruido cilíndrico que generalmente 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, siendo especialmente preferida 2:1.

Metales catalizadores: un ingrediente esencial de los composites catalíticos iniciales y terminales es un componente de platino disperso. Este componente de platino puede existir dentro del composite catalítico final como un compuesto tal como un óxido, sulfuro, haluro, oxihaluro, etc., en combinación química con uno o más de los otros ingredientes del composite o como un metal elemental. Los mejores resultados se obtienen cuando sustancialmente todo este componente está presente en estado elemental y está uniformemente disperso dentro del material portador. Este componente puede estar presente en el composite catalizador final en cualquier cantidad que sea catalíticamente efectiva, pero se prefieren cantidades relativamente pequeñas. De hecho, el componente de platino generalmente comprenderá de 0.01 a 2% en masa del composite catalítico final, calculado sobre una base elemental. Se obtienen resultados excelentes cuando el catalizador contiene de 0.05 a 1% en masa de platino.

Este componente de platino puede incorporarse al composite catalítico de cualquier manera adecuada, tal como coprecipitación o cogelificación, intercambio iónico o impregnación, para efectuar una dispersión uniforme del componente de platino dentro del material portador. El método preferido para preparar el catalizador implica la utilización de un compuesto de platino soluble y descomponible para impregnar el material portador. Por ejemplo, este componente puede añadirse al soporte mezclándolo con una disolución acuosa de ácido cloroplatinico. Se pueden emplear otros compuestos de platino solubles en agua en disoluciones de impregnación e incluyen cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatinico, dicloruro de platino, tetracloruro de platino hidrato, dicloruro de diclorocarbonilplatino, dinitrodiaminoplatino, etc. La utilización de un compuesto de cloruro de platino, tal como ácido cloroplatinico, es preferida dado que facilita la incorporación tanto del componente de platino como de al menos una cantidad minoritaria del componente de halógeno en una sola etapa. Los mejores resultados se obtienen en la etapa de impregnación preferida si el compuesto de platino produce aniones complejos que contienen platino en disoluciones acuosas ácidas. Generalmente también se añade cloruro de hidrógeno o un ácido similar a la disolución de impregnación para facilitar aún más la incorporación del componente de halógeno y la distribución del componente metálico. Además, generalmente se prefiere impregnar el material de soporte después de haber sido calcinado para minimizar el riesgo de eliminación por lavado de los valiosos compuestos de platino; sin embargo, en algunos casos, puede resultar ventajoso impregnar el material portador cuando está en estado gelificado.

Un segundo constituyente esencial del composite catalítico inicial y terminal es un componente de germanio o renio o una combinación de los dos. En general, este componente puede estar presente en el composite en cualquier forma catalíticamente disponible, tal como el metal elemental, un compuesto como el óxido, hidróxido, haluro, oxihaluro, aluminato, o en combinación química con uno o más de los otros ingredientes del catalizador. Aunque no se pretende restringir la presente invención con esta explicación, se cree que se obtienen mejores resultados cuando el componente de germanio o renio está presente en el composite en una forma en la que sustancialmente todo el resto está en un estado de oxidación superior al del metal elemental tal como en forma de óxido u oxihaluro o haluro de renio y/o germanio o en una mezcla de los mismos y las etapas de oxidación y reducción descritas subsecuentemente que se usan preferiblemente en la preparación del presente composite catalítico están diseñadas específicamente para lograr este fin. La expresión "oxihaluro de renio y/o germanio" como se usa aquí se refiere a un complejo coordinado de renio y/o germanio, oxígeno y halógeno que no están necesariamente presentes en la misma relación para todos los casos incluidos aquí. Este componente se puede usar en cualquier cantidad que sea catalíticamente efectiva, obteniéndose buenos resultados, sobre una base elemental, con 0.05 a 5% en masa de renio y/o germanio en el catalizador. Los mejores resultados se logran normalmente con 0.01 a 1% en masa, calculado sobre una base elemental. La relación atómica preferida de renio y germanio a metal del grupo del platino para este catalizador es de 0:1:1 a 20:1.

Este componente de germanio o renio o combinación de los mismos se incorpora preferiblemente en el composite catalítico de cualquier manera adecuada conocida en la técnica para dar como resultado una dispersión relativamente uniforme del resto de renio y/o germanio en el material portador, tal como mediante coprecipitación o cogelificación o coextrusión con el material portador poroso, intercambio iónico con el material portador gelificado o impregnación del material portador poroso después, antes o durante el período en que se seca y calcina. Los métodos que dan como resultado una distribución no uniforme de renio y/o germanio están dentro del alcance de la presente invención. Se pretende incluir dentro del alcance de la presente invención todos los métodos convencionales para incorporar y distribuir simultáneamente un componente metálico en un composite catalítico de la manera deseada, y el método particular de incorporación usado no se considera una característica esencial de la presente invención. Un método para incorporar el componente de renio y/o germanio en el composite catalítico implica cogelificar o coprecipitar el componente en forma del correspondiente óxido u oxihaluro hidratado durante la preparación del material portador preferido, alúmina. Este método normalmente implica la adición de un compuesto de renio y/o germanio soluble en sol o dispersable en sol adecuado tal como un tetracloruro, un óxido y similares al hidrosol de alúmina y luego combinar el hidrosol que contiene renio y/o germanio con un agente gelificante adecuado y dejar caer la mezcla resultante en un baño de aceite, etc., como se explica en detalle más adelante. Alternativamente, se puede añadir el compuesto de renio y/o germanio al agente gelificante. Después de secar y calcinar el material portador gelificado resultante al aire, se obtiene una combinación íntima de alúmina y óxido y/u oxicluro de germanio. Un método preferido para incorporar el componente de renio y/o germanio en el composite catalítico implica la utilización de un compuesto de germanio soluble y descomponible para impregnar el material portador poroso. En general, el disolvente usado en esta etapa de impregnación se selecciona en función de la capacidad de disolver el compuesto deseado y mantenerlo en disolución hasta que se distribuya uniformemente por todo el material portador sin afectar negativamente al material portador ni a los demás ingredientes del catalizador, por ejemplo, un alcohol, éter, ácido y disolventes similares adecuados. Un disolvente preferido es una disolución ácida acuosa. De este modo, el componente de renio y/o germanio se puede añadir al material portador mezclando este último con una disolución ácida acuosa de sal, complejo o compuesto de renio y/o germanio adecuado tal como un óxido, un tetracloruro, un tetraetóxido, un difluoruro, un tetrafluoruro, un diioduro, óxido de etilgermanio, tetraetilgermanio y compuestos similares. Los ácidos adecuados para usar en la disolución de impregnación son: ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico y similares, y ácidos orgánicos fuertemente ácidos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido cítrico y similares. En general, el componente de germanio se puede impregnar antes, simultáneamente o después de añadir el componente del grupo del platino al material de soporte. Sin embargo, se obtienen resultados excelentes cuando el componente de germanio se impregna simultáneamente con el componente del grupo del platino.

Un tercer constituyente esencial del composite catalítico inicial es un metal alcalino o metal alcalinotérreo, en el que

dicha composición catalizadora de metal alcalino o metal alcalinotérreo en dicho composite catalítico inicial comprende de 150 a 5000 ppm de potasio. Entre estos metales alcalinos o metales alcalinotérreos, algunos metales preferidos son potasio, litio, calcio o sodio y magnesio.

5 En realizaciones alternativas, el composite catalítico inicial o composite catalítico intermedio comprende platino, renio, germanio o una mezcla de renio y germanio, y un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, en las que dicha composición catalizadora de metal alcalino o metal alcalinotérreo en dicho composite catalítico inicial comprende de 150 a 5000 ppm de potasio. En estas realizaciones alternativas, se incorporan componentes de platino y renio y/o germanio al material portador como se describe aquí anteriormente. Antes de la incorporación del componente de renio, el compuesto que contiene platino y germanio se puede oxidar a una temperatura de 370° a 600°C como se describe aquí a continuación con más detalle. Preferiblemente se inyecta agua destilada en la corriente de aire en la etapa de oxidación para ajustar el contenido de halógeno del composite. El contenido de halógeno del composite que contiene platino y germanio debe ser de 0.1 a 10% en masa antes de la adición del componente de renio, siendo el intervalo preferido de 0.1 a 1.0% en masa de halógeno.

15 El componente de renio se incorpora preferiblemente al composite catalítico utilizando un compuesto de renio soluble y descomponible. Los compuestos de renio que pueden emplearse incluyen perrenato de amonio, perrenato de sodio, perrenato de potasio, oxiclورو de renio y potasio, hexaclororrenato de potasio (IV), cloruro de renio, heptóxido de renio y compuestos similares. Los mejores resultados se obtienen cuando se emplea una disolución acuosa de ácido perrénico en la impregnación del componente de renio.

20 El composite catalítico terminal tiene una ausencia esencial de cualquier metal alcalino o metal alcalinotérreo caracterizado como menos de 100 ppm de metal alcalino sobre una base elemental. Los componentes de platino y renio y/o germanio del composite catalítico terminal pueden estar compuestos con el óxido inorgánico refractario de cualquier manera que dé como resultado una distribución preferiblemente uniforme de estos componentes, tal como coprecipitación, cogelificación, coextrusión, intercambio iónico o impregnación. Alternativamente, las distribuciones no uniformes tales como la impregnación de superficies están dentro del alcance de la presente invención. El método preferido para preparar el composite catalítico implica la utilización de compuestos solubles descomponibles de platino y renio para la impregnación del óxido inorgánico refractario de una manera relativamente uniforme. Por ejemplo, los componentes de platino y renio se pueden añadir al óxido inorgánico refractario mezclando este último con una disolución acuosa de ácido cloroplatínico y posteriormente con una disolución acuosa de ácido perrénico. En las disoluciones de impregnación se pueden emplear otros compuestos o complejos de platino y renio solubles en agua.

30 Los compuestos de platino típicos incluyen cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatínico, triclورو de platino, tetraclورو de platino hidrato, dicloruro de diclorocarbonilplatino, dinitrodiaminoplatino, tetranitroplatino (II) de sodio, etc. Los compuestos de renio descomponibles que pueden emplearse incluyen perrenato de amonio, perrenato de sodio, perrenato de potasio, oxiclورو de renio y potasio, hexaclororrenato de potasio (IV), cloruro de renio, heptóxido de renio y compuestos similares. Se prefiere la utilización de un compuesto de halógeno y platino, tal como ácido cloroplatínico, ya que facilita la incorporación tanto del componente de platino como de al menos una cantidad minoritaria del componente de halógeno en una sola etapa. Se prefiere además que se emplee una disolución acuosa de ácido perrénico en la impregnación del componente de renio. Se utiliza un procedimiento similar para incorporar germanio o una mezcla de renio y germanio en la composición de catalizador, como es familiar para una persona experta en la técnica.

40 Como se indicó anteriormente, se puede utilizar cualquier procedimiento para componer el componente de platino y el componente de renio con el óxido inorgánico refractario siempre que tal método sea suficiente para dar como resultado distribuciones relativamente uniformes de estos componentes. Por consiguiente, cuando se emplea una etapa de impregnación, el componente de platino y el componente de renio pueden impregnarse mediante el uso de disoluciones de impregnación separadas o, como se prefiere, una única disolución de impregnación que comprende compuestos descomponibles de componente de platino y componente de renio. De hecho, se obtienen excelentes resultados con un procedimiento de impregnación de una sola etapa usando una disolución ácida acuosa que contiene ácido cloroplatínico, ácido perrénico y ácido clorhídrico para impregnar un óxido inorgánico refractario calcinado que comprende alúmina. Cabe señalar que, independientemente de si se utilizan disoluciones de impregnación únicas o separadas, también se pueden añadir clورو de hidrógeno, ácido nítrico o ácido similar a la disolución o disoluciones de impregnación para facilitar aún más la distribución uniforme de los componentes de platino y renio por todo el óxido inorgánico refractario. Además, debería indicarse que generalmente se prefiere impregnar el óxido inorgánico refractario después de haberlo calcinado para minimizar el riesgo de retirada por lavado de valiosos compuestos de platino y renio; sin embargo, en algunos casos, puede ser ventajoso impregnar óxido inorgánico refractario cuando está en un estado gelificado, de masa plástica o seco. Si se utilizan dos disoluciones de impregnación separadas para combinar el componente de platino y el componente de renio con el óxido inorgánico refractario, se pueden emplear etapas de oxidación y reducción separadas entre la aplicación de las disoluciones de impregnación separadas. Adicionalmente, se pueden emplear etapas de ajuste de halógeno entre la aplicación de las disoluciones de impregnación separadas. Tales etapas de halogenación facilitarán la incorporación de los componentes catalíticos y del componente de halógeno en el óxido inorgánico refractario.

60 Independientemente de su formación exacta, la dispersión del componente de platino y del componente de renio debe ser suficiente para que el componente de platino comprenda, sobre una base elemental, del 0.01 al 2% en masa del composite catalítico acabado. Adicionalmente, debe haber suficiente componente de renio presente para comprender, sobre una base elemental, del 0.01 al 5% en masa del composite acabado.

Un promotor metálico adicional para el composite catalítico inicial y terminal de la presente invención es un componente de estaño. Este componente puede estar presente como un metal elemental, como un compuesto químico tal como óxido, sulfuro, haluro, oxicluro, etc., o como una combinación física o química con el material portador poroso y/u otros componentes del composite catalítico. El componente de estaño se utiliza preferiblemente en una cantidad suficiente para dar como resultado un composite catalítico final que contiene de 0.01 a 5% en masa de estaño, calculado sobre una base elemental, obteniéndose los mejores resultados a un nivel de 0.1 a 2% en masa. El componente de estaño se puede incorporar en el composite catalítico de cualquier manera adecuada para lograr una dispersión uniforme, tal como mediante coprecipitación o cogelificación con el material portador poroso, intercambio iónico con el material portador o impregnación del material portador en cualquier etapa de la preparación. Cabe señalar que se pretende incluir dentro del alcance de la presente invención todos los métodos convencionales para incorporar un componente de estaño en un compuesto catalítico. Un método preferido para incorporar el componente de estaño en el composite catalítico implica la coprecipitación del componente de estaño durante la preparación del material portador de óxido refractario preferido. En el caso preferido, esto implica la adición de compuestos de estaño solubles adecuados tales como haluro estannoso o estánnico al hidrosol de alúmina, y luego combinar el hidrosol con un agente gelificante adecuado y dejar caer la mezcla resultante en un baño de aceite, etc., como se explica en detalle aquí anteriormente. Después de la etapa de calcinación se obtiene un material portador que tiene una dispersión uniforme de óxido estánnico en una combinación íntima con alúmina. Otro método preferido para incorporar el componente de estaño en el composite catalizador implica la utilización de un compuesto de estaño soluble y descomponible para impregnar y dispersar uniformemente el estaño por todo el material portador poroso.

De este modo, el componente de estaño se puede añadir al material portador mezclando este último con una disolución acuosa de una sal de estaño adecuada o un compuesto de estaño soluble en agua tal como bromuro estannoso, cloruro estannoso, cloruro estánnico, cloruro estánnico pentahidrato, cloruro estánnico tetrahidrato, cloruro estánnico trihidrato, diamina de cloruro estánnico, bromuro y tricloruro estánnico, cromato estánnico, fluoruro estánnico, fluoruro estánnico, yoduro estánnico, sulfato estánnico, tartrato estánnico y compuestos similares. Se prefiere particularmente la utilización de un compuesto de cloruro de estaño, tal como cloruro estannoso o estánnico, ya que facilita la incorporación tanto del componente de estaño como de al menos una cantidad minoritaria del componente de halógeno esencial en una sola etapa. En general, el componente de estaño se puede impregnar antes, simultáneamente o después de que los otros componentes se hayan añadido al material de soporte.

Otro promotor metálico alternativo del composite catalítico terminal o intermedio de la presente invención es un componente metálico impregnado en la superficie seleccionado del grupo que consiste en rodio, rutenio, cobalto, níquel, iridio y mezclas de los mismos. Debe entenderse que, tal como se utiliza aquí, la expresión "impregnado en superficie" quiere decir que al menos el 80% del componente impregnado en superficie está situado en la superficie exterior de la partícula de catalizador. La expresión "superficie exterior" se define como la capa más externa del catalizador, preferiblemente la que comprende el 50% exterior del volumen del catalizador. Por el término "capa" se entiende un estrato de espesor sustancialmente uniforme.

Un componente metálico se considera impregnado en la superficie cuando la concentración media de dicho componente metálico dentro de la superficie exterior del catalizador es al menos 4 veces la concentración media del mismo componente metálico en la porción interior restante del catalizador. Alternativamente, se dice que un componente metálico está impregnado en la superficie cuando la relación atómica media del componente metálico con respecto al componente de platino uniformemente disperso es al menos 4 veces mayor en magnitud en la superficie exterior del catalizador que en la porción interior restante. Un composite catalítico que comprende un componente metálico impregnado en la superficie se describe en la patente de EE. UU. No. 4,677,094.

Como se indicó anteriormente, el metal impregnado en superficie se selecciona del grupo que consiste en rodio, rutenio, cobalto, níquel, iridio y mezclas de los mismos. El componente metálico impregnado en superficie puede estar presente en el composite como metal elemental o en combinación química con uno o más de los otros ingredientes del composite, o como un compuesto químico del metal tal como el óxido, oxihaluro, sulfuro, haluro, y similares. El componente metálico se puede utilizar en el composite en cualquier cantidad que sea catalíticamente efectiva, siendo la cantidad preferida de 0.01 a 2% en masa del mismo, calculada en base al metal elemental. Normalmente, los mejores resultados se obtienen con 0.05 a 1% en masa de metal impregnado en superficie. Adicionalmente, está dentro del alcance de la presente invención que se puedan obtener resultados beneficiosos teniendo más de uno de los metales mencionados anteriormente impregnados en superficie del catalizador.

El componente impregnado en superficie puede incorporarse al composite catalítico de cualquier manera adecuada que dé como resultado que el componente metálico se concentre en la superficie exterior del soporte del catalizador de la manera preferida. Además, se puede añadir en cualquier etapa de la preparación del composite, ya sea durante la preparación del material portador o posteriormente, y el método preciso de incorporación usado no se considera crítico siempre que el componente metálico resultante esté impregnado en superficie como se usa aquí el término. Una forma preferida de incorporar este componente es una etapa de impregnación en la que el material portador poroso que contiene platino uniformemente disperso se impregna con una disolución acuosa adecuada que contiene metal. También se prefiere que no se añadan compuestos ácidos "adicionales" a la disolución de impregnación. En un método de preparación particularmente preferido, el material portador que contiene platino se somete a procedimientos de oxidación y retirada de halógeno, como se explica aquí a continuación, antes de la impregnación de los componentes impregnados en superficie. Se prefieren disoluciones acuosas de compuestos metálicos

impregnados en superficie, descomponibles y solubles en agua, que incluyen cloruro de hexaminarodio, cloruro de rodicarbonilo, tricloruro de rodio hidrato, pentacloroaquerutenato de amonio, tricloruro de rutenio, cloruro de níquel, nitrato de níquel, cloruro cobaltoso, nitrato cobaltoso, tricloruro de iridio, tetracloruro de iridio y compuestos similares.

5 Se contempla en la presente invención que el composite catalítico terminal pueda contener otros modificadores metálicos además de o en lugar de los mencionados renio, indio, rodio, rutenio, cobalto, níquel e iridio. Tales modificadores son conocidos por las personas expertas en la técnica e incluyen, entre otros, estaño, galio y talio. Se pueden incorporar cantidades catalíticamente efectivas de tales modificadores al composite catalizador de cualquier manera adecuada conocida en la técnica.

10 Acabado del catalizador: Como se indicó anteriormente, es necesario emplear al menos una etapa de oxidación en la preparación del catalizador. Las condiciones empleadas para efectuar la etapa de oxidación se seleccionan para convertir sustancialmente todos los componentes metálicos dentro del composite catalítico a su correspondiente forma de óxido. La etapa de oxidación normalmente tiene lugar a una temperatura de 370° a 600°C. Se emplea una atmósfera de oxígeno que normalmente comprende aire. Generalmente, la etapa de oxidación se llevará a cabo durante un período de 0.5 a 10 horas o más, siendo el período de tiempo exacto el requerido para convertir sustancialmente todos
15 los componentes metálicos a su correspondiente forma de óxido. Por supuesto, este tiempo variará con la temperatura de oxidación empleada y el contenido de oxígeno de la atmósfera empleada.

Además de la etapa de oxidación, también se puede emplear una etapa de ajuste de halógeno al preparar el catalizador. Como se ha indicado hasta ahora, la etapa de ajuste de halógeno puede cumplir una doble función. En primer lugar, la etapa de ajuste de halógeno ayuda a la formación de la primera dispersión uniforme de componentes de platino y renio y/o germanio. Adicionalmente, dado que el catalizador de la presente invención comprende un componente de halógeno, la etapa de ajuste de halógeno puede servir como un medio para incorporar el nivel deseado de halógeno en el composite catalítico final. La etapa de ajuste de halógeno emplea un halógeno o un compuesto que contiene halógeno en aire o una atmósfera de oxígeno. Dado que el halógeno preferido para incorporar en el composite catalítico comprende cloro, el halógeno o compuesto que contiene halógeno preferido utilizado durante la etapa de
20 ajuste de halógeno es cloro, HCl o precursor de estos compuestos. Al llevar a cabo la etapa de ajuste de halógeno, el composite catalítico se pone en contacto con el halógeno o el compuesto que contiene halógeno en aire o una atmósfera de oxígeno a una temperatura elevada de 370° a 600°C. Se desea además tener agua presente durante la etapa de contacto para ayudar en el ajuste. En particular, cuando el componente de halógeno del catalizador comprende cloro, se prefiere usar una relación molar de agua a HCl de 5:1 a 100:1. La duración de la etapa de halogenación es típicamente de 0.5 a 5 horas o más. Debido a la similitud de condiciones, la etapa de ajuste de halógeno puede tener lugar durante la etapa de oxidación. Alternativamente, la etapa de ajuste de halógeno se puede realizar antes o después de la etapa de oxidación según lo requiera el método particular que se emplea para preparar el catalizador de la invención. Independientemente de la etapa exacta de ajuste de halógeno empleada, el contenido de halógeno del catalizador final debe ser tal que haya suficiente halógeno para comprender, sobre una base elemental, de 0.1 a 10% en masa del compuesto acabado.
25
30
35

En una realización alternativa, el contenido de halógeno del composite catalítico inicial es menor que el del composite catalítico terminal. Se ha observado selectividad del producto de C_5^+ más alta, por ejemplo, cuando el contenido de componente de cloro de los catalizadores de la presente invención se ajustó de esta manera. El contenido de halógeno de cada catalizador se puede ajustar de cualquier manera adecuada como se describe anteriormente.

40 Al preparar el catalizador, también es necesario emplear una etapa de reducción. La etapa de reducción está diseñada para reducir sustancialmente todo el componente de platino y el componente de renio a los estados metálicos elementales correspondientes y para asegurar una dispersión relativamente uniforme y finamente dividida de estos componentes en todo el óxido inorgánico refractario. Se prefiere que la etapa de reducción tenga lugar en un entorno sustancialmente libre de agua. Preferiblemente, el gas reductor es hidrógeno seco sustancialmente puro (es decir, menos de 20 ppm en volumen de agua). Sin embargo, se pueden emplear otros gases reductores tales como CO_2 , nitrógeno, etc. Normalmente, el gas reductor se pone en contacto con el composite catalítico oxidado en condiciones que incluyen una temperatura de reducción de 315° a 650°C durante un período de tiempo de 0.5 a 10 o más horas efectivas para reducir sustancialmente todo el componente de platino y cualquier componente de renio al estado metálico elemental. La etapa de reducción se puede realizar antes de cargar el composite catalítico en la zona de conversión de hidrocarburos o se puede realizar in situ como parte de un procedimiento de inicio del procedimiento de conversión de hidrocarburos. Sin embargo, si se emplea esta última técnica, se deben tomar las precauciones adecuadas para secar previamente la planta de conversión de hidrocarburos hasta un estado sustancialmente libre de agua y se debe emplear un gas de reducción que contenga hidrógeno sustancialmente libre de agua.
45
50

El composite catalítico terminal puede someterse beneficiosamente a una etapa de presulfuración diseñada para incorporar suficiente azufre para comprender, sobre una base elemental, de 0.05 a 0.5% en masa del compuesto acabado. El componente de azufre puede incorporarse al catalizador mediante cualquier técnica conocida. Por ejemplo, el composite catalítico puede someterse a un tratamiento que tiene lugar en presencia de hidrógeno en un compuesto que contiene azufre adecuado tal como hidrógeno, sulfuro, mercaptanos de menor peso molecular, sulfuros orgánicos, disulfuros, etc. Normalmente, este procedimiento comprende tratar el catalizador reducido con un gas sulfurante tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que tiene 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno en condiciones suficientes para efectuar la incorporación deseada de azufre, incluyendo
55
60

generalmente una temperatura que varía de 10° a 600°C o más. Generalmente es una buena práctica realizar esta etapa de sulfuración en condiciones sustancialmente libres de agua.

Ejemplos

Ejemplo 1: catalizador de referencia 1

5 Se preparó un catalizador para su uso en el Semi-Regenerative Platforming Service. El catalizador usó un soporte de gamma-alúmina extruido y contenía Pt y Re en concentraciones másicas de 0.25 y 0.40%, respectivamente. El catalizador contenía 1.1% de Cl. El catalizador era sulfuro antes de su uso. El análisis de este catalizador confirmó que estaban presentes <20 ppm de potasio en el catalizador.

Ejemplo 2: Catalizador Comparador 1

10 Se preparó un catalizador idéntico al catalizador del Ejemplo 1, sin embargo, se añadieron 400 ppm de potasio a la formulación del catalizador.

Ejemplo 3: Catalizador Comparador 2

Se preparó un catalizador idéntico al catalizador del Ejemplo 1, sin embargo, se añadieron 600 ppm de potasio a la formulación del catalizador.

15 Ejemplo 4. Catalizador de ensayo

Los catalizadores preparados en los Ejemplos 1, 2 y 3 se ensayaron en una Planta Piloto diseñada para ensayar catalizadores de Platforming. La alimentación a la Planta Piloto usó una alimentación de nafta comercial, con propiedades N+2A de 45 y un Punto Final de 310°F (154.4°C). El catalizador se cargó en la Planta Piloto en 3 "lechos" diferentes, para imitar los múltiples reactores que se utilizan industrialmente para Platforming. El lecho 1 era de 15 cm³, el lecho 2 era de 15 cm³ y el lecho 3 era de 30 cm³ de catalizador. Las condiciones para los ensayos de la planta piloto fueron H₂:HC=5, P=250 psig (17.2 barg), LHSV=1.5. Cada ensayo de catalizador se realizó a 3 niveles de octanaje diferentes para comparar los diferentes sistemas de catalizador en una variedad de niveles de gravedad. Los resultados clave se presentan en la Tabla 1 a continuación, comparando el rendimiento de productos de C5+ y la temperatura del horno del reactor que se midió a cada uno de los tres niveles de octanaje. Para el experimento n.º 1306, se muestra el valor absoluto de la temperatura y el rendimiento en % en peso para cada condición. Para los ensayos que contienen los catalizadores comparadores, se muestra la diferencia entre el valor de ese ensayo y el ensayo de referencia, para aclarar las diferencias medidas en los ensayos de los catalizadores comparadores.

El ensayo n.º 1306 muestra el comportamiento esperado. A medida que disminuye la severidad (octanaje), la temperatura del catalizador disminuyó y el rendimiento de C5+ aumentó.

30 El ensayo n.º 1307 muestra el resultado del Catalizador Comparador 1. Como puede verse, este catalizador actúa como un catalizador de reformado en pleno funcionamiento, lo que indica que tanto las funciones metálicas como las ácidas están en pleno funcionamiento. Los ensayos con este catalizador revelan un beneficio sustancial en el rendimiento a todos los niveles de octanaje. Sin embargo, hay una pérdida importante de actividad cuando se usa este Catalizador Comparador en todos los lechos de reactor, de entre 4° y 5°C. Esto es indeseable.

35 El ensayo n.º 1309 muestra el resultado donde se usa este mismo catalizador comparador 1 en el lecho 1 y el lecho 2, sin embargo el catalizador de referencia se usa en el lecho 3. Se muestra nuevamente un beneficio de rendimiento sustancial. Sin embargo, la pérdida de actividad en comparación con el sistema de referencia es ahora de sólo 1°C. Esta leve pérdida de actividad se considera aceptable teniendo en cuenta el beneficio mostrado en el producto líquido de C5+ que se muestra.

40 El ensayo n.º 1311 muestra el resultado donde se usa el catalizador comparador 2 en el lecho 1 y el lecho 2 y se usa el catalizador de referencia en el lecho 3. Se observa nuevamente una ganancia de rendimiento sustancial, con una pérdida de actividad que es aún menor que en el ensayo n.º 1309 cuando se usó el catalizador comparador 1 en todos los lechos del reactor.

45 Esto ejemplifica los beneficios de la presente invención, en la que un sistema por etapas con metal alcalino de 0.015 a 0.15% en las zonas frontales del sistema de reactor, y un catalizador sustancialmente libre de álcalis en la zona posterior del sistema, proporciona un beneficio de rendimiento sustancial con sólo una penalización de actividad menor.

Tabla 1

Ensayo n.º	R1306	R1307	R1309	R1311
Catalizador del lecho 1	Referencia	Catalizador comparador	Catalizador comparador	Catalizador comparador
Catalizador del lecho 2	Referencia	Catalizador comparador	Catalizador comparador	Catalizador comparador
Catalizador del lecho 3	Referencia	Catalizador comparador	Referencia	Referencia
RONC=102.8				
Temperatura. °C	502.7	+3.7	+0.9	+2.0
Rendimiento de C5+	73.36	+1.73	+0.97	+1.09
RONC=99.6				
Temperatura. °C	490.1	+4.4	+1.3	+2.6
Rendimiento de C5+	78.37	+1.31	+0.87	+0.92
RONC=96.1				
Temperatura. °C	480.5	+4.9	+1.4	+2.7
Rendimiento de C5+	82.20	+0.94	+0.76	+0.78

Ejemplo 5: ensayo del catalizador

5 Los catalizadores preparados en los Ejemplos 1 y 2 se ensayaron adicionalmente en la misma Planta Piloto citada anteriormente, pero usando un conjunto diferente de condiciones de ensayo. La alimentación a la Planta Piloto usó una alimentación de nafta comercial, con propiedades N+2A de 75 y un Punto Final de 350°F (176.7°C). Las condiciones para los ensayos de la Planta Piloto fueron H₂:HC=5, P=250 psig (17.2 barg), LHSV=1.5 y un octanaje (RONC) de 102.4. Los resultados clave se presentan en la Tabla 2 a continuación, comparando el rendimiento en % en peso de productos de C5+ y la temperatura del horno del reactor que se midió. Para el ensayo de referencia, se muestra el valor absoluto de temperatura y rendimiento para cada condición (valores medios de varios ensayos). Para los ensayos que contienen el catalizador comparador, se muestra la diferencia entre el valor de ese ensayo y el ensayo de referencia, para aclarar las diferencias medidas en los ensayos de los catalizadores comparadores. Según los resultados mostrados en el Ejemplo 4, el experimento #1305 con el catalizador comparador 1 en todos los lechos del reactor muestra una mejora significativa en el rendimiento, pero a costa de una pérdida sustancial de actividad. Sin embargo, en los ensayos con el catalizador comparador 1 en los lechos del reactor frontales 2 y el catalizador de referencia en el lecho final, se mantiene un beneficio de rendimiento significativo con una penalización de actividad mucho menor.

Esto ejemplifica los beneficios de la presente invención, en la que un sistema por etapas con metal alcalino de 0.015 a 0.15% en las zonas frontales del sistema de reactor, y un catalizador sustancialmente libre de álcalis en la zona posterior del sistema, proporciona un beneficio de rendimiento sustancial con sólo una penalización de actividad menor.

Tabla 2

Ensayo n.º	Varios	R1305	R1312, R1314
Catalizador del lecho 1	Referencia	Catalizador comparador 1	Catalizador comparador 1
Catalizador del lecho 2	Referencia	Catalizador comparador 1	Catalizador comparador 1
Catalizador del lecho 3	Referencia	Catalizador comparador 1	Referencia
RONC=102.4			
Temperatura. °C	501.2	+6.4	+0.4
Rendimiento de C5+	85.54	+0.68	+0.50

Realizaciones específicas

Aunque lo siguiente se describe junto con realizaciones específicas, se entenderá que esta descripción pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción anterior y las reivindicaciones adjuntas.

25 Sin más elaboración, se cree que usando la descripción anterior una persona experta en la técnica puede utilizar la

5 presente invención en su máxima extensión y determinar fácilmente las características esenciales de esta invención, sin apartarse del alcance de la misma, para realizar varios cambios y modificaciones de la invención y adaptarla a varios usos y condiciones. Por lo tanto, se debe interpretar que las realizaciones específicas preferidas anteriores son meramente ilustrativas y no limitantes del resto de la descripción de ninguna manera. El alcance de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas.

En lo anterior, todas las temperaturas se establecen en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el reformado catalítico de hidrocarburos que comprende poner en contacto la alimentación de hidrocarburos en dos o más zonas catalizadoras secuenciales, en el que:
 - 5 (a) una zona catalizadora inicial que es un sistema de lecho fijo y contiene una composición catalítica inicial que comprende un componente de platino, un componente de germanio o renio o una combinación de los mismos, un metal alcalino o metal alcalinotérreo, un componente de halógeno y un óxido inorgánico refractario, en el que dicha composición catalizadora de metal alcalino o metal alcalinotérreo en dicha zona catalizadora inicial comprende de 150 a 5000 ppm de potasio; y
 - 10 (b) una zona catalizadora terminal que está en un sistema de lecho fijo y contiene una composición catalizadora terminal que comprende un componente de platino, un componente de germanio o renio o una combinación de los mismos, un óxido inorgánico refractario y un componente de halógeno; en el que dicha composición catalizadora terminal comprende menos de 100 ppm de metal alcalino sobre una base elemental.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además una o más zonas intermedias de catalizador con composiciones catalizadoras que comprenden de 100 a 1000 ppm de metal alcalino o metal alcalinotérreo.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha composición catalizadora terminal comprende de 0 a 50% en peso de metal alcalino o metal alcalinotérreo como dicha composición de catalizador inicial.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalizadora inicial, la composición terminal o ambas también incorporan estaño.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichas zonas catalizadoras se operan como semirregenerativas.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento de reformado se opera a una presión en el intervalo de 350 kPa a 4250 kPa (abs), una temperatura en el intervalo de 315° a 600°C.