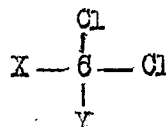




PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Unprocedimiento para la reactivación de catalizadores preparados por reacción de un óxido inorgánico halogenable con un compuesto de fórmula general



a favor de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON E.C.2 (Gran Bretaña).

-----

MEMORIA DESCRIPTIVA

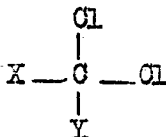
La presente invención se refiere a la reactivación de catalizadores, particularmente de los catalizadores usados para la isomerización de C<sub>4</sub> o hidrocarburos parafínicos más elevados que hierven, en la gasolina que hierve en el orden de por ejemplo hasta los 204 grados centígrados, a temperaturas inferiores a 204 grados centígrados.

La solicitante posee una patente en la que se reivindica un catalizador conveniente para usar en un procedimiento de isomerización como el arriba definido el cual catalizador es preparado por contacto de alúmina con un compuesto de fórmula general:



- 2 -

308191



(en la cual X e Y pueden ser lo mismo o distinto y seleccionado de H, Cl, Br, F, o SCl, o en la cual X e Y a la vez pueden ser O u S) bajo condiciones de no-reducción y a una  
5 temperatura tal que el cloro es tomado por la alúmina sin producir cloruro aluminico libre. El empleo de un catalizador tal en un proceso de isomerización como el definido arriba ha sido reivindicado en otra patente de la solicitante. Como con otros catalizadores, el catalizador pierde actividad  
10 durante el proceso y unos materiales que se han establecido como causantes de la desactivación si están presentes en exceso son los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos olefinas, agua y azufre. La desactivación puede tambien resultar de la deposición de materiales carbonáceos o hidrocarboná-  
15 ceos.

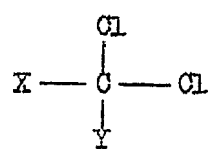
En el curso de experimentos adicionales se ha comprobado que una gran proporción de las impurezas desactivadoras pueden ser separadas por medios distintos que una quemación oxidante. En algunas circunstancias expuestas más detalladamente  
20 luego, la quemación puede suprimirse por completo. En otras circunstancias, también expuestas luego, una quemación oxidante puede ser deseable para separar las cantidades finales de las impurezas desactivadas. No obstante en ambas circunstancias el cloro es probablemente perdido del catalizador y debe de  
25 ser repuesto si la renovación de la actividad catalítica ha de ser activada.

Según la presente invención, un procedimiento para la reactivación de un catalizador que ha sido preparado por reacción de un óxido orgánico halogenable con un compuesto de



formula general

3 0 8 1 9 1



(en la cual X e Y pueden ser lo mismo o distinto y escogidas de H, Cl, Br, F o SCl, o en la cual X e Y a la vez pueden ser O o S) bajo condiciones de no-reducción y a una temperatura de desde aproximadamente 149 a 594 grados centígrados, tales que el cloro es tomado por el óxido sin la producción de cloruro libre y se ha desactivado durante una temperatura del proceso de conversión que opera a más abajo de los 205 grados centígrados, particularmente un proceso de isomerización a baja temperatura como el anteriormente definido comprende el calentamiento del catalizador en contacto con un gas libre de oxígeno a una temperatura de cerca 205 grados centígrados para separar las impurezas desactivadas y después la puesta en contacto del mismo con un compuesto bajo las condiciones citadas antes.

El gas libre de oxígeno puede ser un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, o metano, o, preferiblemente, hidrógeno. El particular beneficio obtenido por el uso de hidrógeno es que, a la temperatura empleada, particularmente si el catalizador contiene un componente hidrogenador tal como un metal del grupo platino, las impurezas pueden ser destruidas por hidrogenación y separadas fácilmente de esta forma. El gas debe de estar libre de los compuestos antes mencionados que son conocidos como causantes de la desactivación catalítica y también, particularmente cuando el catalizador contiene un componente hidrogenador tal como un metal del grupo platino, libre de compuestos que pueden ellos mismos experimentar conversión o que puedan causar mi-

308191



- 4 -

gración o pérdida del componente hidrogenador. La temperatura es de preferencia elevada gradualmente o en etapas, por ejemplo a una proporción de 14-51 grados centígrados por hora, hasta una temperatura del orden de 260-538 grados centígrados, particularmente de 316-482 grados centígrados. De esta forma las impurezas que de esta manera son fácilmente separadas lo son a baja temperatura y el catalizador no es innecesariamente mantenido a temperaturas elevadas demasiado largas. La duración del tratamiento total dependerá de la extensión de desactivación y de la temperatura empleada pero es muy conveniente que sea del orden de 2 a 100 horas, particularmente de 10 a 50 horas, siendo de 2 a 25 horas deseable el tiempo para que el catalizador se mantenga a la temperatura de empleo más elevada, (por ejemplo aproximadamente 425-481 grados centígrados). La presión puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. La presión preferida era así de la presión atmosférica a la presión de operación del proceso de conversión, más particularmente de 0 a 52,72 kilogramos por centímetro cuadrado. El gas empleado puede ser reciclado en cuyo caso debe ser tratado para separar los componentes ácidos tales como cloro por lavado con sosa cáustica. Tanto el gas fresco como el reciclado deberán también ser secos.

Después del tratamiento con un gas libre de oxígeno para separar los depósitos e impurezas el catalizador puede ser purgado con un gas inerte, siendo esto particularmente deseable cuando el gas tratante es hidrógeno.

La separación de las impurezas por gas inerte parece ser adecuada cuando el catalizador requiere reactivación

308191

7758



- 5 -

después de solamente un corto tiempo en corriente por ejemplo sobre las 500 horas en corriente. Esto puede algunas veces ocurrir como, por ejemplo, cuando la planta ha de ser parada por otras razones y la ocasión se aprovecha para la reactivación.

No obstante cuando el catalizador ha funcionado sus cumplidas esperadas horas en corriente, que en el caso del catalizador empleado para el preferido procedimiento de isomerización a baja temperatura son generalmente a lo menos 100 horas de corriente, una quemación oxidante para separar las impurezas residuales puede ser requerida, después del tratamiento con un gas libre de oxígeno.

En la quemación oxidante la temperatura será del orden de 260-538 grados centígrados, de preferencia 371-454 grados centígrados, siendo la temperatura controlada por control de la cantidad de oxígeno alimentado. Una mezcla de gas inerte-oxígeno es de preferencia empleada en la cual el oxígeno contenido puede convenientemente estar en el orden de 0.1 a 5 por cien volúmenes. Los gases empleados son deseablemente reciclados en cuyo caso el gas debe ser tratado para separar los componentes ácidos tales como cloro, por ejemplo por lavado con sosa cáustica. Tanto el gas fresco como el reciclado deben también ser secados. La presión empleada puede ser la misma que la del tratamiento por hidrógeno.

La duración de la quemación oxidante será la suficiente para separar las impurezas residuales y puede ser de 1 a 20 horas.

Después de la quemación oxidante la capa de cataliza-

308191



- 6 -

dor puede ser purgada otra vez con un gas inerte.

El catalizador es finalmente clorado para restituir el cloro perdido durante el previo proceso de conversión o durante el previo tratamiento. Se ha comprobado que no todo el cloro se pierde y por lo tanto la extensión de la re-  
5 cloración es generalmente menor que la cloración inicial. La cantidad de cloro perdido puede ser determinada, si se desea, por cateo del catalizador después del tratamiento previo por un experimento comparativo a pequeña escala, o por aná-  
10 lisis de los gases del tratamiento previo. No obstante, esto es generalmente innecesario ya que el curso de la cloración puede ser seguido por los cambios exotérmicos de temperatura que ocurren, la reacción controlada para asegurar que no ocurra una sobrecloración. En la práctica se ha com-  
15 probado que aproximadamente la mitad del cloro se pierde durante el tratamiento previo.

Los tipos de catalizador convenientes, para el presente procedimiento de reactivación y el método de cloración fueron descritos en patentes anteriores de la misma solicitante.

20 Los óxidos inorgánicos básicos que son halogenables bajo las condiciones especificadas anteriormente deben también, evidentemente, tener las deseadas características físicas que los haga apropiados como un catalizador de conversión de hidrocarburos.

25 Se prefiere un óxido refractario escogido de los Grupos II a V de la Tabla Periódica, por ejemplo alúmina, boro, sílice, titanio, o circonio. Pueden usarse, si se desea, mezclas de dos o más óxidos inorgánicos, siendo uno de ellos, de preferencia, alúmina. El óxido refractario preferido es



la alúmina y la preparación, por conveniencia, será en consecuencia descrita con referencia a este óxido preferido.

Un detalle particular de la preparación del catalizador es el empleo de compuestos específicos de la fórmula general indicada, estos compuestos dan una forma específica de cloración que produce catalizadores activos para la isomerización a baja temperatura. Los ejemplos siguientes de compuestos que dan catalizadores activos o inactivos respectivamente ilustra la naturaleza específica del compuesto empleado.

10	Compuestos que dan catalizadores activos	Compuestos que dan catalizadores inactivos
	Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ )	Cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}$ )
	Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ )	Cloro ( $\text{Cl}_2$ )
	Cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Cloruro de metilo ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )
15	Diclorodifluometano ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	Cloruro de acetilo ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ )
	Triclorobromometano ( $\text{CCl}_3\text{Br}$ )	Dicloroetano ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ )
	Tetracloruro de tiocarbonilo ( $\text{CCl}_2\text{SCl}$ )	Tetracloroetano ( $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ )
		Tetracloroetileno ( $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ )

20 En el caso de compuestos que contienen elementos distintos del cloro, carbón e hidrógeno, el tratamiento puede adicionar los otros elementos al catalizador en adición al cloro. Por ejemplo el tratamiento con diclorodifluometano da por resultado el flus de reunión de cloro y fluor en el cataliza-

25 dor. Se ha comprobado, no obstante, que catalizadores así preparados son todavía activos para la isomerización a baja temperatura, y pueden tener, en adición otras propiedades resul-

308191



- 8 -

5 tantes de la adición de los otros elementos. Se ha comprobado también que pequeñas cantidades de halógenos (incluyendo el cloro) que pueden estar presentes en la alúmina antes del tratamiento de cloración de la presente invención no afectan la actividad de los catalizadores en su actividad para la isomerización a baja temperatura. Así la alúmina empleada puede ya contener sobre el 1 por cien en peso de cloro y/o fluor, como cuando, por ejemplo, el material que es clorado por el procedimiento de la presente invención es un catalizador normalmente empleado para la reformación de la gasolina que hierve en el orden de los hidrocarburos. Los compuestos preferidos que dan actividad a los catalizadores son el tetracloruro de carbono, cloroformo y cloruro de etileno.

15 El compuesto cubierto por la fórmula general en la cual X e Y juntas son O y S son el fosgeno y el tiofosgeno.

20 Cualquier forma conveniente de alúmina puede ser empleada conteniendo hidrógeno. Esta es una característica de las alúminas activadas las cuales, aunque predominando la alúmina contienen una pequeña cantidad de hidrógeno, generalmente menos que 1 por cien en peso. Este hidrógeno es generalmente considerado que está en la forma de grupos superficiales activos, por ejemplo grupos hidroxilo, y se cree que estos grupos activos reaccionan con el compuesto de cloro con pérdida de un átomo de oxígeno. La cantidad de cloro adicionado al catalizador está de preferencia en el orden de 1 a 15 por cien en peso, la cantidad precisa dependiendo en el área de superficie como medida por la absorción de nitrógeno a baja temperatura. Se ha comprobado que la cantidad máxi-

308191

E 752



- 9 -

ma de cloro que puede ser adicionada sin la formación de cloruro aluminico libre está referida a el área de superficie y es cerca de  $3.0-3.5 \times 10^{-4}$  gramos por metro cuadrado de área de superficie del óxido inorgánico. Se prefiere la cloración máxima, pero menores cantidades de cloro también dan catalizadores activos y un conveniente orden es, por esto, de  $2.0 \times 10^{-4}$  gramos por metro cuadrado a  $3.5 \times 10^{-4}$  gramos por metro cuadrado.

Qualquiera de las formas de alúmina conveniente como una base para reformar catalizadores puede ser empleada, pero una forma particularmente preferida es una derivada de un hidrato de alúmina precursor en el cual el trihidrato predomina, siendo particularmente conveniente una que contiene una mayor proporción de hidrato de  $\beta$ -alúmina. Un método conveniente de preparación de la alúmina es por hidrólisis de un alcoholato aluminico, por ejemplo isopropóxido aluminico en un disolvente hidrocarburo inerte, por ejemplo benceno. Entre otras cosas, cuanto mayor es la cantidad de cloro tomada por la alúmina tanto mayor es la actividad del catalizador y puesto que, como se dijo, la cantidad máxima de cloro que puede ser adicionada está en relación a el área de superficie, es deseable que la alúmina tenga una gran área de superficie, por ejemplo mayor que 250 metros cuadrados por gramo y de preferencia mayor que 300 metros cuadrados por gramo.

De preferencia la alúmina contiene una menor proporción por ejemplo menos que 25 por cien en peso del total del catalizador, de un metal o compuesto metal que tiene actividad hidrogenadora escogido de los Grupos VIa y VIII de

308191 E 7 59



- 10 -

la Tabla Periódica. El metal preferido es un metal del grupo platino que puede estar presente en una cantidad de 0.01 a 5 por cien en peso y de preferencia 0.1 a 2 por cien en peso. Los metales del grupo platino preferidos son el platino y el paladio.

El metal hidrogenador es deseablemente incorporado con la alúmina antes del tratamiento con el cloro. Cuando se emplea un metal del grupo platino es también deseable que esté finamente dispersado como pequeños cristales en la alúmina, siendo el criterio conveniente para el tamaño de los cristales que éstos no sean detectables por la difracción de los rayos X.

Un método conveniente para obtener el metal del grupo platino en el estado requerido de subdivisión es adicionar una solución de un compuesto metal del grupo platino a un hidrogel de la alúmina y precipitar el metal como un sulfuro, por ejemplo por tratamiento con sulfuro de hidrógeno.

El tratamiento del compuesto alúmina-metal grupo platino con el compuesto de cloro se da de preferencia con el metal del grupo platino en un estado reducido. Cuando un compuesto alúmina-metal grupo platino es tratado con un compuesto de cloro es creído que una porción del cloro toma asociación con el metal del grupo platino como un complejo activo.

En algunos casos, la presencia de complejos activos en los catalizadores puede demostrarse por el desarrollo de colores intensos (amarillo-naranja) en tratamiento con benceno seco.

Una alúmina solamente (después de tratada con tetraclo-



ruro de carbono) dá un color amarillo con benceno pero éste no debe persistir en flujo con nitrógeno seco.

5 La alúmina con platino (después del tratamiento con tetracloruro de carbono) no obstante dá un estable color amarillo con el benceno y puede ser almacenado bajo nitrógeno seco indefinidamente.

10 Las condiciones de no reducción empleadas para la cloración pueden ser condiciones inertes u oxidantes. Un método de contactar la alúmina es pasar una corriente gaseosa del compuesto de cloro a través la alúmina oxalógeno, de preferencia en un gas portador no reductor. Ejemplos de convenientes gases portadores son el nitrógeno, aire u oxígeno.

15 Las condiciones de no reducción son esenciales, ya que las condiciones de reducción tienden a convertir el compuesto de cloro en cloruro de hidrógeno, el cual dá un catalizador inactivo. La temperatura para la cloración es, como se ha dicho al principio, de 140-593 grados centígrados. La tendencia a formarse cloruro aluminico libre aumenta con la temperatura y hay que tener cuidado, cuando se emplean temperaturas más elevadas dentro del orden establecido. Puesto que las temperaturas empleadas normalmente estarán encima de la temperatura de volatilización del cloruro aluminico la formación de cloruro aluminico libre es fácilmente detectada por su apariencia en los productos gaseosos de la reacción. En cuanto al tratamiento del compuesto alúmina-metal grupo platino, deberá cuidarse también de prevenir la formación de complejos de platino volátiles, la tendencia para la formación de tales com-

20

25

308191 E70



- 12 -

plejos por otra parte se incrementa con el aumento de la temperatura. En cuanto al tratamiento de los compuestos alúmina-metal grupo platino la temperatura es de preferencia 149-371 grados centígrados, más particularmente 177-288  
5 grados centígrados. La reacción de cloración es exotérmica y las temperaturas específicas son las temperaturas iniciales empleadas.

La proporción de adición del compuesto de cloro es de preferencia tan pequeña como practicable para asegurar la  
10 cloración uniforme y para evitar un rápido incremento de temperatura como resultado de la reacción exotérmica. Preferiblemente la proporción adicionada no debe exceder de 1,3 por cien de compuesto de cloro por peso de catalizador por minuto. Si un gas portador se emplea la proporción de  
15 flujo es de preferencia a lo menos 200 volúmenes por volumen de catalizador por hora y un orden conveniente es 200-1000 volúmenes por volumen por hora. La presión empleada es convenientemente de la atmosférica a 17,57 kilogramos por centímetro cuadrado.

20 El catalizador activo es susceptible a hidrólisis en presencia de agua y deberá, en consecuencia, ser almacenado bajo condiciones anhidras. Similarmente los materiales empleados en la preparación del catalizador deberán también estar libres de agua.

25 El catalizador tiene actividad para un número de reacciones de conversión hidrógeno y la reactivación técnica puede ser empleada en cualquier proceso cuando ocurra desactivación. Es, no obstante, particularmente conveniente para emplear en el proceso de isomerización reivindicado en la



la patente británica número 953.189. El procedimiento reivindicado comprende la contactación de  $C_4$  o hidrocarburos parafínicos elevados que hierven en la gasolina del orden de ebullición hacia arriba los 204 grados centígrados en presencia de hidrógeno a una temperatura inferior a los 204 grados centígrados con un catalizador preparado como el antes descrito. El término isomerización incluye tanto la conversión de parafinas normales como isoparafinas y la conversión de isoparafinas a isoparafinas con un elevado grado de ramificación.

El material de carga para este proceso de isomerización es de preferencia uno que contenga una mayor proporción de pentanos, hexanos o una mezcla de estas parafinas. Si se desea isomerizar parafinas normales solamente, el material de carga puede primero ser tratado para separar las parafinas normales de los otros hidrocarburos y las parafinas normales contactadas con el catalizador de isomerización.

El producto de la reacción de isomerización puede similarmente ser tratado para recuperar las parafinas normales no convertidas que pueden ser recicladas a la zona de reacción de isomerización.

La isomerización es de preferencia efectuada bajo las condiciones siguientes, ya sea en fase líquida o de vapor.

Temperatura	10-205 aproximadamente, en particular de 66-177 aproximadamente grados centígrados.
Presión	7-140 kilogramos por centímetro cuadrado en particular 15,8-70 kilogramos por centímetro cuadrado.
Tiempo de velocidad por horas del líquido de carga	0.05-10 volumen por volumen por hora particularmente 0,2-5.



Proporción molar hidrógeno- 0.01-20:1, particularmente  
hidrocarburo 1.5-15:1

Esta desactivación afecta de impurezas, particularmen-  
te aromáticos y olefinas, parece ser acumulativa y, por es-  
to, muy pocas cantidades de impurezas por peso de material  
de carga pasado constituyen una cantidad desactivante. Por  
ejemplo 0.01 por cien en peso o más de aromáticos u olefi-  
nas por peso de material de carga, y particularmente 0.1  
por cien o más puede tener un efecto adverso. Así, aunque  
la presente invención provee un método de restauración de  
la actividad perdida es no obstante deseable mantener la  
cantidad de impurezas a bajo nivel, por tratamiento del ma-  
terial de carga a medida de lo necesario. De preferencia  
los contenidos aromático y olefina non no más que 0.5 por  
cien en peso. Es también muy deseable mantener un bajo ni-  
vel de azufre y agua en la zona de reacción, por ejemplo  
menor que 5 partes por millón.

La invención es ilustrada por los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra la restauración de la actividad  
de un catalizador desactivado por tratamiento con hidróge-  
no seguido de reclusión.

Un catalizador fué preparado por la reacción de tetra-  
cloruro de carbono con un catalizador reformador comercial  
de 0.58 por cien en peso de alúmina o platino bajo las si-  
guientes condiciones:

- Temperatura del catalizador (inicial) 288 grados centí-  
grados
- Proporción de aire gas conductor 500 volumen por vo-  
lumen por hora



Proporción de tetracloruro de carbono adicionado 0.7 por cien en aire

Total de tetracloruro de carbono adicionado 30 por cien en peso en catalizador

El catalizador tenía la siguiente composición:

5	Cloro	13.9 por cien en peso
	Carbono	0.04 por cien en peso
	Area de superficie	336 metros cuadrados por gramo.
	Volumen de porosidad	0.29 mililitros por gramo

10 El catalizador se empleó para isomerizar una fracción de hexano desaromatizado y desulfurado de una gasolina ligera bajo las siguientes condiciones:

Temperatura 132 grados centígrados

Presión 17,5 kilogramos por centímetro

15 Tiempo de velocidad del líquido por horas 1.0 volumen por volumen por hora

Proporción molar Hidrógeno-Hidrocarburo 2.5:1

20 Se adicionó cloruro de hidrógeno anhidro para mantener una concentración de 5 por cien de mol HCl en el gas reciclado. Después de 160 HOS la marcha fué terminada (es decir antes de cumplida la desactivación) y el catalizador tomado de la superficie de la capa se comprobó que había tomado una significativa cantidad de carbono e hidrógeno como sigue:

	Cloro	13.15 por cien en peso
25	Carbono	3.73 " " " "
	Hidrógeno	0.94 " " " "
	Area de superficie	257 metros cuadrados por gramo



Muestras de catalizador fresco y usado fueron entonces examinadas para la actividad de isomerización empleando un material de carga pentano desulfurado bajo las siguientes condiciones:

- 5      Temperatura                      132 grados centígrados
- Presión                              17,5 kilogramos por centímetro cuadrado

Tiempo de velocidad del líquido por horas 2.0 volumen por volumen por hora

- 10      Proporción molar hidrógeno:hidrocarburo 2.5:1

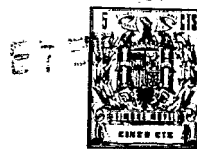
Después de proceder durante 30 horas se obtuvieron los siguientes análisis de alimento y productos.

Composición por GLC	Alimento	Catalizador fresco	Catalizador usado
Fracción parafina C <sub>5</sub>			
n-Pentano	92	25	50
i-Pentano	8	75	50

El catalizador usado así tenía menor actividad de isomerización que el catalizador fresco.

- 15      Otra muestra del catalizador usado fué tratada con una corriente de hidrógeno fluyendo a 200 volumen por volumen por hora. La temperatura fué 371 grados centígrados aproximadamente y la duración de tratamiento 55 horas. Después del tratamiento la goma catalítica fué purgada libre de hidrógeno con nitrógeno seco y después de enfriada a temperatura ambiente
- 20      una pequeña muestra fué tomada para analizarla. El catali-

308191



- 17 -

zador mostró la siguiente composición:

	Cloro	7.8 por cien en peso
	Carbono	0.04 " " " "
	Hidrógeno	0.10 " " " "
5	Area de superficie	350 metros cuadrados por gramo
	Volumen de porosidad	0.33 mililitros por gramo

10 El análisis muestra así casi la renovación completa de carbono e hidrógeno, y una pérdida de cerca de la mitad de cloro.

15 El catalizador tratado con hidrógeno fué entonces rechlorado a un contenido de cloro del 13 por cien en peso empleando la misma técnica que en la preparación del catalizador original pero con una proporcionalmente menor cantidad de cloro total pasado. El catalizador rechlorado fué nuevamente probado para la actividad de isomerización con material de carga pentano. La completa restauración de la actividad fué llevada a cabo como se ha indicado por un producto conteniendo isopentano de 74 por cien en peso a 30 HOS.

#### E J E M P L O 2

20 Una porción del catalizador desactivado del Ejemplo 1, fué tratada con una corriente de nitrógeno fluyendo a 200 volúmenes por volumen por hora.

25 La duración del tratamiento fué 53 horas y la temperatura empleada fué del orden de 260 a 494 grados centígrados aproximadamente. La temperatura fué elevada a etapas aumentándola 10 grados centígrados durante un periodo de 1 hora, manteniéndola

308191 57E



- 18 -

constante durante 3 horas, y volviéndola a elevar entonces otros 10 grados centígrados en 1 hora y así. Los análisis del catalizador antes y después de este tratamiento fueron:

		Antes	Después
	Platino por cien en peso	0.388	0.466
5	Cloro " " "	13.15	7.0
	Carbono " " "	3.73	0.75
	Hidrógeno " "	0.94	0.10
	Proporción de flujo reciclado	33.75 volumen por volumen por hora	
10	Duración a 427.5 grados centígrados	aproximadamente 10:horas	

El gas reciclado fué pasado a través de Sofnolite para apartar los componentes ácidos y cesado con una criba molecular. El análisis del gas reciclado (después del lavado y secado) son los siguientes.



308191

308191

Tiempo Catalizador temperatura grados centi- grados aproxima- dos	0	2	4	8	10	12	16	26	31
Ambiente:	38	65,5	149	200	232	288	371	427,5	427,5
<b>Análisis</b>									
H <sub>2</sub> tanto por cien mol	100	99.9	99.8	99.0	99.3	99.6	99.4	98.8	98.8
CH <sub>4</sub> "	-	-	-	-	-	0.3	0.6	1.1	1.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> "	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> "	-	Tr	Tr	-	-	-	-	-	-
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> "	Tr	Tr	0.1	0.6	0.3	Tr	-	-	-
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> "	-	Tr	Tr	-	-	-	-	-	-
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> "	Tr	0.1	0.1	0.2	0.2	Tr	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> "	-	Tr	Tr	0.2	0.2	0.1	-	-	-

308191



- 29 -

Estos análisis muestran que los  $C_4-C_6$  hidrocarburos son absorbidos del catalizador durante el periodo primero. Estos se supone van declinando entonces en una parte fría del sistema-probablemente por absorción en el Safnolite o criba molecular. El aumento de metano en las temperaturas elevadas (315-427,5 grados centígrados) se supone proviene de la hidrogenación destructiva de "coque" en el catalizador usado.

#### Etapa 2 - tratamiento oxidante

10 Completa la etapa 1, el sistema fué descargado, purgado y llenado con nitrógeno. La temperatura fué colocada a 371 grados centígrados para el paso oxidante que separo el "coque" residual bajo las siguientes condiciones.

Presión	7 kilogramos por centímetro cuadrado
15 Temperatura	371 grados centígrados (455 máximo)
Proporción de flujo reciclado	33,75 volumen por volumen por hora
Duración	5½ horas

20 Se admitió aire para dar 1 por cien de volumen de oxígeno a la boca de entrada del reactor y el reactor efluente fué pasado a través un Safnolite/criba molecular/lavador/secador. Después de 1 hora la proporción de aire fué rebajada como la temperatura a la superficie de la capa aproximadamente 455 grados centígrados. Después de 2½ horas más la proporción de aire fué elevada para dar 1 por cien de  $O_2$  a la boca de entrada del reactor otra vez y se observó un poco de dependencia de calor en el fondo de la capa del catalizador. Des-

308191

E 7



- 21 -

pués de otra hora el reactor efluente contenía 2 por cien de oxígeno y elevado éste a 5.6 por cien durante la hora siguiente y el tratamiento oxidante fué entonces terminado. Se observó poca quemación en el fondo  $\frac{3}{4}$  de la capa del catalizador.

5

#### Etapa 3- Recloración

Después del tratamiento oxidante la unidad fué descargada, purgada, rellena con nitrógeno fresco y llevada a 235 grados centígrados para la etapa de recloración la cual se efectuó bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 1.

10

El catalizador reactivado fué entonces probado para la actividad de isomerización, otra vez como se describió en el Ejemplo 1, mostrando una completa restauración de la actividad.

#### E J E M P L O 4

15

Este ejemplo muestra un procedimiento con diversos ciclos de isomerización seguidos de la reactivación del catalizador.

El catalizador empleado fué preparado de una manera similar al descrito en el Ejemplo 1 y tenía la siguiente composición

20

Paladio	0.48 por cien en peso
Cloro	11.4 por cien en peso
Alúmina	balance

A lo largo de la pasada, se emplearon en el proceso las siguientes condiciones.

Temperatura	132 grados centígrados aproximadamente
Presión	17,5 kilogramos por centímetro cuadrado

308191



- 22 -

Alúmina balance

A lo largo de la pasada, se emplearon en el proceso las siguientes condiciones.

	Temperatura	132 grados centígrados aproximadamente
5	Presión	17,5 kilogramos por centímetro cuadrado
	Tiempo de velocidad	2 volumen por volumen por hora
	Proporción molar Hidrógeno: Hidrocarburo	2.5:1

Tetracloruro de carbono adicionado al material de carga 1 por cien en peso

10 El material de carga empleado, los resultados obtenidos y las condiciones de regeneración en cada ciclo fueron las siguientes:

	<u>Primer ciclo</u>	(103 horas en corriente)
	Material de carga	fracción C <sub>5</sub> (92 por cien en peso de n-pentano)
15	Producto	76 por cien en peso isopentano

Para regenerar el catalizador un 1000 volumen por volumen por hora de flujo de hidrógeno fué establecido. La temperatura fué elevada de 26,5 a 427,5 grados centígrados aproximadamente a una proporción de 38 grados centígrados por hora y entonces a 427,5 por 12 horas. El catalizador fué enfriado a 260 grados centígrados en el flujo de hidrógeno y entonces purgado con nitrógeno. Se introdujo aire a 200 volumen por volumen por hora a esta temperatura de 260 grados centígrados; la temperatura fué elevada a 455 grados centígrados aproximadamente durante 2 horas y luego bajada a 260 grados centígrados, cuando el flujo de aire fué detenido y el catalizador purgado con nitrógeno. La reclusa-

308191



- 23 -

ción fué efectuada a 260 grados centígrados empleando una corriente de nitrógeno saturado con tetracloruro de carbono a 0 grados centígrados y fluyendo a 1500 volúmenes por volumen por hora. El peso total de tetracloruro de carbono pasado  
5 fué 50 por cien en peso del catalizador.

Segundo ciclo (420 horas en corriente)

Desde 0 a 280 horas en corriente el material de carga y el producto fueron los mismos como el primer ciclo.

Desde 280 a 350 horas en corriente el material de carga fué con una fracción de gasolina  $C_5/C_6$ . La conversión a  
10 280 horas en corriente para el isopentano fué 70 por cien en peso y para 2,2-dimetilbutano fué 30 por cien en peso. Por 350 horas en corriente las conversiones habían decaído al 40 por cien y 8 por cien respectivamente y el material de carga fué entonces cambiado por una fracción  $C_5$ . Una conversión de  
15 40 por cien en peso a 350 horas en corriente declinada a 8 por cien en peso por 420 horas en corriente.

Se terminó entonces la reacción y el catalizador se reactivó empleando el mismo procedimiento que en el final del primer ciclo.

20 Tercer ciclo (470 horas en corriente)

El material de carga para 0-40 horas fué una fracción  $C_5$  y el producto fué 74 por cien en peso isopentano.

Desde 40 a 470 horas el material de carga fué una fracción  $C_5/C_6$  y el producto contenido:

25 65 por cien en peso isopentano a 40 horas declinando a 58 por cien a las 470 horas.

29 por cien en peso 2,2-dimetilbutano a 40 horas declinando a 20 por cien en peso a 470 horas.

El catalizador fué entonces reactivado empleando el mismo

308191



- 24 -

procedimiento que en el final del primer ciclo.

Quarto ciclo (250 horas en corriente)

El material de carga fué una fracción C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> y se obtuvieron los productos siguientes:

	<u>Principio</u>	<u>final</u>
5	Isopentano tanto por cien peso	68 52
	2,2-dimetilbutano tanto por cien peso	30 15

La reacción al final del cuarto ciclo fué como antes.

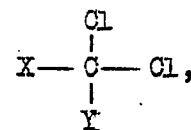
Se efectuaron otros tres ciclos de proceso y reactivación. Al final del séptimo ciclo el catalizador fué analizado. El contenido de cloro a 5,1 por cien en peso era bajo pero el contenido de paladio no cambió y el catalizador estaba todavía en buenas condiciones físicas.

Estos ejemplos así muestran que repetidas reactivaciones son posibles con buena restauración de la actividad del catalizador y sin perjuicio del mismo.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento para la reactivación de catalizadores preparados por reacción de un óxido inorgánico halogenable con un compuesto de fórmula general



(en la cual X e Y puede ser lo mismo o distinto y escogido de H, Cl, Br, F o SCl, o en la que X e Y juntas pueden

308191

7 ENE



- 25 -

ser O u S) bajo condiciones no reductoras y a una temperatura de desde 149 a 1100 grados centígrados tal que el cloro es tomado por óxido sin la producción de cloruro libre y que ha sido desactivado durante un proceso de conversión a baja temperatura, operando a una temperatura inferior a 200 grados centígrados, caracterizado por el hecho de que comprende el calentamiento del catalizador en contacto con un gas libre de oxígeno a una temperatura próxima a los 200 grados centígrados para las impurezas desactivadoras y después la puesta en contacto del catalizador con un compuesto conteniendo cloro como aquel antes definido y en las condiciones antes definidas.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene de 0.01 a 5 por cien en peso de un metal del grupo platino.

3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el gas libre de oxígeno es hidrógeno.

4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que la temperatura de tratamiento con el gas libre de oxígeno es 260 a 538 grados centígrados de preferencia de 315 a 482 grados centígrados.

5.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, 2, 3 o 4, caracterizado por el hecho de que la duración del tratamiento con el gas libre de oxígeno es de 2 a 100 horas, de preferencia de 10 a 50 horas.

6.- Un procedimiento tal como el especificado en 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la temperatura empleada durante el tratamiento con el gas libre de oxígeno es elevada

308191



- 26 -

en la proporción de -3,5 a 52 grados centígrados por hora y entonces mantenida durante 2 a 25 horas de 427,5 a 482 grados centígrados aproximadamente.

5 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la presión empleada durante el tratamiento con un gas libre de oxígeno es de 52,7 kilogramos por centímetro cuadrado.

10 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el tratamiento con un gas libre de oxígeno es el único tratamiento previo a la reoloración.

15 9.- Un procedimiento, tal como el especificado de 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el tratamiento con un gas libre de oxígeno es seguido por un tratamiento con gas conteniendo oxígeno a una temperatura de 260 a 538 grados centígrados para quemar las impurezas residuales.

20 10.- Un procedimiento, tal como el especificado en 9, caracterizado por el hecho de que la temperatura del tratamiento con un gas conteniendo oxígeno es de 371 a 454 grados centígrados aproximadamente.

25 11.- Un procedimiento, tal como el especificado en 9 o 10, caracterizado por el hecho de que la duración del tratamiento con un gas conteniendo oxígeno es de 1 a 20 horas.

12.- Un procedimiento, tal como el especificado en 9, 10 u 11, caracterizado por el hecho de que la presión empleada durante el tratamiento con un gas conteniendo oxígeno es desde 0 a 52,72 kilogramos por centímetro cuadrado.

308191

E 7 E



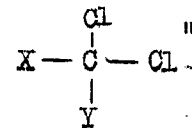
- 27 -

5 13.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 2 a 12, caracterizado por el hecho de que la temperatura de cloración es de 149 a 371 grados centígrados, de preferencia de 177 a 288 grados centígrados aproximadamente.

10 14.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 2 a 13, caracterizado por el hecho de que la proporción de adición del compuesto conteniendo cloro no debe exceder de 1.3 por cien de compuesto de cloro por peso de catalizador por minuto y el compuesto está en una corriente de gas portador que fluye a lo menos a 200 volumen por volumen de catalizador por hora.

15 15.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 14, caracterizado por el hecho de que el proceso por el cual el catalizador se ha desactivado es un proceso para la isomerización de C<sub>4</sub> e hidrocarburos parafínicos elevados que hierven en la gasolina operando a una temperatura inferior a los 200 grados centígrados.

20 16.- "Un procedimiento para la reactivación de catalizadores preparados por reacción de un óxido inorgánico halogenable con un compuesto de fórmula general



Consta la presente memoria descriptiva de veintisiete hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 7 de Enero de 1965.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,

A. BONET DEL RIO  
P. P.