



315041

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "Un método para regenerar un catalizador desactivado" - -  
a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON, E.C.2 (Gran Bretaña).

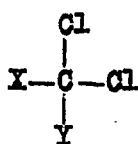
- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención está relacionada con la regeneración de catalizadores empleados para la conversión a baja temperatura de hidrocarburos del petróleo, particularmente a la baja temperatura de isomerización de  $C_4$  y de los hidrocarburos parafínicos más elevados que hierven en el orden en que hierve la gasolina (es decir hasta los 200 grados centígrados). El término "baja temperatura" quiere decir una temperatura inferior a los 204 grados centígrados.

La conversión a baja temperatura de hidrocarburos del petróleo particularmente a la baja temperatura de isomerización de  $C_4$  y de los hidrocarburos parafínicos más elevados que hierven en el orden en que hierve la gasolina puede efectuarse con ciertos catalizadores que contienen un óxido inor-

gánico, el cual es de preferencia alúmina, un metal del grupo platino y cloro, siendo el cloro adicionado al catalizador ya sea como un cloruro metálico Friedel-Crafts, por ejemplo cloruro aluminico, o por reacción de la alúmina con un compuesto de fórmula general:



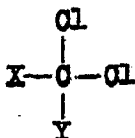
(donde X e Y pueden ser lo mismo o distinto y seleccionadas de H, Cl, Br, Feo SO<sub>2</sub>, o donde X e Y a un tiempo pueden ser O o S) bajo condiciones de no reducción y a una temperatura tal que el cloro es tomado por la alúmina sin que se produzca cloruro aluminico libre.

La preparación de este segundo tipo de catalizador ya es conocido así como su empleo en la isomerización a baja temperatura. Ambos tipos de catalizador gradualmente pierden actividad) y, siendo de materiales de coste elevado, una considerable economía en el coste del proceso de isomerización se obtendrá con un método provechoso para regenerarlos.

Hay que hacer notar, no obstante, que los dos tipos de catalizador difieren significativamente en su preparación. En el primer tipo el catalizador activo está formado por la adición de aluminio y cloro, y en el segundo por la adición de cloro solamente. Esto afecta la facultad de los catalizadores a ser regenerados y la regeneración del catalizador del primer tipo presenta considerables dificultades. Se ha comprobado, no obstante, ahora, que los catalizadores del segundo tipo pueden ser regenerados.

Según la presente invención, por esta razón, un método

de regeneración de un catalizador desactivado que ha sido preparado haciendo reaccionar un óxido refractario halogenable elegido de los Grupos II a V de la Tabla Periódica con un compuesto de fórmula general:



5 (donde X e Y pueden ser lo mismo o distinto y elegidas de H, Cl, Br, F o SCl, o donde X e Y a un tiempo pueden ser O o S) bajo condiciones de no reducción y a una temperatura tal que el cloro es tomado por el óxido sin que se produzca cloruro libre y que ha venido a pasar desactivado durante  
10 un proceso de conversión a baja temperatura, particularmente en un proceso de isomerización a baja temperatura como el antes definido, comprende la puesta en contacto del catalizador desactivado a una temperatura elevada con un gas conteniendo oxígeno y después la puesta en contacto del cataliza-  
15 dor con un compuesto y bajo las condiciones dadas antes.

Los catalizadores halógeno-alúmina-platino son conocidos y son empleados en procesos de isomerización o reformación a temperatura elevada. Es también conocido que tales catalizadores pueden ser regenerados, pero tanto los catali-  
20 zadores como la técnica de regeneración es distinta por las razones siguientes. En primer lugar los convencionales catalizadores de reformación a elevada temperatura no son activos para la isomerización a baja temperatura, siendo la actividad a baja temperatura el resultado de la forma parti-  
25 cular en que el cloro está presente. En segundo lugar tanto la oxidación sola como la rehalogenación sola de catalizadores de reformación a temperatura elevada normalmente viene a parar en una mejora considerable de la actividad del cata-



33041

-7

lizador, por cuanto se ha comprobado que el uso de ambas no tiene efecto beneficioso en los catalizadores empleados en la presente invención.

5 El óxido halogenable, aparte de ser halogenable, debe también claramente tener las deseadas características físicas para hacerlo apropiado como catalizador para la conversión de hidrocarburos. Es así un óxido refractario elegido de los grupos II a V de la Tabla Periódica. Por ejemplo silicio, titanio, berilio, boro, zirconio o magnesio. Mezclas de dos o más óxi-  
10 dos pueden ser empleados si se desea, siendo los catalizadores preferidos los que contienen alúmina o mezclas de alúmina con hasta 50 por cien de uno o más de los otros óxidos referidos antes. Por conveniencia, la invención será descrita con referencia al óxido inorgánico preferido, alúmina.  
15 Cualquier forma conveniente de alúmina puede ser empleada pero de preferencia es una de las formas conocidas convenientes como base para catalizadores empleados en la reformatión catalítica de hidrocarburos del petróleo. En estas bases, la alúmina es generalmente gamma-alúmina, eta-alúmina o una mezcla de éstas, con quizás un poco de alúmina amorfa. Una forma  
20 preferida particularmente es una derivada de un hidrato de alúmina precursor en el cual predomine el trihidrato. Una conteniendo una mayor proporción de trihidrate de  $\beta$  alúmina es particularmente satisfactoria. Un método conveniente de preparación de la alúmina es por hidrólisis de un alcoholato de alúmina, por ejemplo isopropóxido de aluminio, en un disolvente hidrocarburo inerte, por ejemplo benceno. Otras cosas que  
25 son igual la mayor cantidad de cloro tomada por la alúmina, la mayor actividad del catalizador y puesto que la máxima canti-

dad de cloro que puede ser está en relación a el área de superficie, es conveniente que la alúmina tenga una superficie de gran área, por ejemplo más de 250 metros cuadrados por gramo y de preferencia más de 300 metros cuadrados por gramo.

5 De preferencia la alúmina contiene una proporción pequeña, por ejemplo menos que el 25 por cien en peso de un metal o compuesto de metal que tiene actividad hidrogenadora escogido de los Grupos VI y VIII de la Tabla Periódica. El metal preferido es un grupo metal platino que puede estar presente  
10 en una cantidad de 0.01 al 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.

Quando el catalizador ha mostrado signos de desactivación y se considera necesario regenerar el mismo, el flujo de material de carga es detenido y el lecho catalizador es purgado para apartar los reactivos. Esto puede convenientemente hacerse con gas inerte, por ejemplo nitrógeno, gas de combustión de un generador de gas inerte, o hidrógeno. El hidrógeno es particularmente preferido cuando es normalmente pasado a través de la zona de reacción durante el proceso, la fase de purga es entonces sencillamente efectuada por detención del flujo de material de carga mientras continua el paso del hidrógeno. La temperatura de la etapa de purga puede convenientemente ser la del proceso, es decir bajo los 204 grados centígrados.  
15 La proporción de flujo del gas inerte y la extensión de tiempo necesaria para dar una purga adecuada puede fácilmente ser determinada, por ejemplo, por análisis del gas de purga resultante de la zona de reacción, siendo límites convenientes, por ejemplo, desde 100 a 1000 volúmenes de gas por volumen de cata-  
20  
25

lizador por hora o mas per períodos de desde 10 minutos a 12 horas. La presión empleada no es crítica y puede ser la misma que la empleada durante el proceso. No obstante ya que el sub-  
siguiente tratamiento con un gas que contenga oxígeno debe nor-  
malmente efectuarse a la presión atmosférica, será necesario,  
cuando el proceso efectuado a elevada presión, reducir la pre-  
sión y puede ser conveniente hacer esto antes o durante la eta-  
pa de purga.

La presencia simultánea de hidrógeno y oxígeno durante  
la regeneración es claramente indeseable. Si por esta razón,  
la purga es efectuada con hidrógeno, el hidrógeno debe ser se-  
parado, por ejemplo por desplazamiento con un gas inerte, an-  
tes de la introducción del gas conteniendo oxígeno.

El tratamiento con un gas conteniendo oxígeno (más adelan-  
te referido como "quemación", por conveniencia) será sin reser-  
vas efectuado a una temperatura y bajo condiciones tales que el  
deterioro del catalizador es evitado, (por ejemplo conversión  
de la alúmina del catalizador a  $\alpha$ -alúmina, o cristalización  
del grupo metal paladio cuando está presente) y un conveniente  
coeficiente límite es de 121 a 650 grados centígrados aproxima-  
damente. El orden de temperatura preferido para la quemación  
es 201 a 537 grados centígrados aproximadamente), y más particu-  
larmente de 201 a 482 grados centígrados aproximadamente. La  
extensión de tiempo de la quemación puede ser de 2 a 48 horas.  
Si se desea la quemación puede efectuarse con un gradual incre-  
mento de temperatura dentro del orden de 201 a 537 grados centí-  
grados, durante un período de 5 a 20 horas.

El gas conteniendo oxígeno puede ser oxígeno e aire, pero  
ya que el contenido de oxígeno del gas es un factor en el orden



5 y forma de la quemación y la temperatura alcanzada, el oxígeno o aire es de preferencia disuelto con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Una mezcla conveniente de gases será una que contenga de 0.1 a 5 por cien en volumen de oxígeno, siendo la cantidad de oxígeno y proporción de flujo regula-  
da para dar temperaturas dentro los órdenes antes establecidos.

10 La reoloración del catalizador tratado con oxígeno puede ser efectuada de una manera similar a la cloración de la preparación del catalizador original.

15 Un modo particular de cloración es el empleo de los compuestos específicos de la fórmula general indicada, estos compuestos dan una forma específica de cloración que produce catalizadores activos a baja temperatura. Los ejemplos siguientes de compuestos que dan catalizadores activos e inactivos respectivamente ilustran la naturaleza específica de los compuestos empleados.

Compuestos que dan catalizadores activos	Compuestos que dan catalizadores inactivos
20 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 ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )
Diclorodifluorometano ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	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 ( $\text{CCl}_3\text{SCl}$ )	Tetracloroetano ( $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ )
	Tetracloroetileno ( $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ )

En el caso de compuestos que contienen otros elementos que el cloro, carbono e hidrógeno, el tratamiento puede adicionar otros elementos al catalizador en adición al cloro. Por ejemplo del tratamiento con diclorodifluorometano resulta del flus de reunión de cloro y fluor en el catalizador. Se ha comprobado, no obstante, que los catalizadores así preparados son aún activos para la conversión a baja temperatura, y ellos pueden tener, en adición, otras propiedades resultantes de la adición de los otros elementos. Los compuestos preferidos que dan catalizadores activos son el tetracloruro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

Los compuestos abarcados por la fórmula general en la cual X e Y juntas son O o S son fosgeno y tiofosgeno.

Las condiciones de no reducción empleadas para la cloración pueden ser ya condiciones inertes o bien oxidantes, prefiriéndose las últimas ya que dan catalizadores que pierden actividad más lentamente durante la isomerización a baja temperatura. Un método conveniente de contactar la alúmina es pasar una corriente gaseosa del compuesto de cloro a través de ya la alúmina o, de preferencia, de un gas portador no reductor. Ejemplos de convenientes gases portadores son el nitrógeno, el aire o el oxígeno.

Las condiciones de no reducción son esenciales, ya que las condiciones de reducción tienden a convertir el compuesto de cloro en cloruro de hidrógeno que da un catalizador inactivo. La temperatura para la cloración puede ser 149-593 grados centígrados. La tendencia a formarse cloruro de aluminio libre aumenta con la temperatura y hay que tener cuidado, por esto, en ejercitarse cuando se emplean temperaturas elevadas

dentro del orden establecido. Puesto que las temperaturas empleadas deben normalmente estar sobre la temperatura de volatilización del cloruro aluminico la formación del cloruro aluminico libre es fácilmente detectada por su aparición en los productos de reacción gaseosos. Cuando se trata compuestos de un grupo metal platino-alúmina la temperatura es de preferencia 149-371 grados centígrados, siendo los compuestos platino-en-alúmina más particularmente tratados a 232-316 grados centígrados y los compuestos paladio-alúmina a 260-343 grados centígrados. La reacción de cloración es exotérmica y las temperaturas específicas son las temperaturas empleadas iniciales, pero de preferencia la reacción es controlada de la manera indicada abajo de modo que la temperatura máxima no debe exceder de los 370 grados centígrados aproximadamente, en particular no exceder más que 344 grados centígrados aproximadamente.

La proporción de adición del compuesto de cloro es de preferencia más o menos practicable para asegurar la cloración uniforme y para tener un rápido aumento de temperatura como resultado de la reacción exotérmica. De preferencia la proporción de adición no debe exceder el 1.3 por cien en peso del compuesto de cloro por peso del catalizador por minuto. Si se emplea un gas portador la proporción de 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 la atmosférica.

La cantidad de cloro tomada por el catalizador dependerá de las mismas consideraciones aplicadas a la preparación



- 7 JUL

- 10 -

del catalizador, la cantidad de cloro que puede ser adicio-  
nada sin la formación de cloruro aluminico libre está en re-  
lación con el área de superficie del catalizador y es aproxi-  
madamente  $3.0 \text{ a } 3.5 \times 10^{-4}$  gramos por metro cuadrado del área  
5 de superficie del catalizador original. Se prefiere la máxi-  
ma cloración pero cantidades menores de cloro aún dan catali-  
zadores activos y un orden conveniente es, por lo tanto, de  
 $2.0 \times 10^{-4}$  a  $3.5 \times 10^{-4}$  gramos por metro cuadrado. El trata-  
miento de quemación es probablemente para separar una canti-  
10 dad considerable del cloro original, y en la práctica canti-  
dades de hasta el 50 por cien en peso de compuestos de clo-  
ración por peso de catalizador empleado pueden pasarse a tra-  
vés del catalizador durante la cloración. El control de la  
reacción y una indicación de cuando la reacción es completa  
15 puede ser obtenida por ejemplo, el empleo de par térmicos  
para medir la elevación de temperatura causada por la reac-  
ción exotérmica y/o por análisis de los gases desprendidos  
de la zona de reacción.

Los varios pasos del proceso de regeneración junto  
con las condiciones preferidas pueden ser reunidos en la  
Tabla 1 siguiente.

T A B L A 1

Etapa	gas	Temperatura preferida en grados centígrados	Observaciones
Antes quemación	hidrógeno	65,5-177 aproximadamente	Purga para apartar los reaccionantes. Presión reducida o atmosférica.
Quemación	Gas inerte con contenido controlado de oxígeno	482,5 aproximadamente	Temperatura controlada por gas conteniendo oxígeno.
Recloración	Aire y $\text{CCl}_4$	232-315,5 aproximadamente	Temperatura de cloración controlada por $\text{CCl}_4$ inyectado, no excediendo de los 343 grados centígrados. El $\text{CCl}_4$ inyectado hasta el 50% en peso del catalizador.

La presente invención es particularmente conveniente para emplearse en combinación con un proceso de isomerización a baja temperatura de  $\text{O}_4$  y carbonos parafínicos elevados que hierven en la gasolina en el orden de la misma, siendo el catalizador regenerado como se ha descrito antes y por esto vuelto a emplear en los procesos de isomerización a baja temperatura.

Cuando el proceso es uno de isomerización a baja temperatura, el material de carga del mismo es de preferencia uno conteniendo una mayor proporción de pentanos, hexanos o una mezcla de estas parafinas. Un material de carga que contenga una proporción mayor de hexanos es particularmente preferido. 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. Tal separación puede convenientemente ser efectuada por medio de la denominada criba molecular.

El producto de la reacción de isomerización puede similarmente ser tratado para recuperar parafinas normales no convertidas las cuales pueden ser recicladas a la zona de reacción de isomerización. Tal separación puede también convenientemente ser efectuada por medio de la denominada criba molecular.

El material de carga es ventajosamente libre de azufre, agua e hidrocarburos aromáticos.

La isomerización puede ser efectuada bajo las condiciones siguientes, ya en fase líquida o de vapor.

Temperatura	10—205, de preferencia 65,5—177
Presión	atmosférica—140,6 kg/cm <sup>2</sup> , de preferencia de 14,5—70 km/cm <sup>2</sup> .
Tiempo de velocidad	0,05—10 volumen por volumen por hora, de preferencia 0,2—5.
Proporción mol hidrógeno: hidrocarburo	0,01—20:1, de preferencia 1,5—15 : 1

Si se desea un haluro de hidrógeno, en particular cloruro de hidrógeno, o un compuesto que haga elevar o descender las condiciones de reacción puede ser adicionado a la zona



de reacción, ya sea directamente o por adición al material de carga o gas conteniendo hidrógeno empleado. El haluro de hidrógeno está de preferencia presente en una cantidad hasta el 1 por cien por peso de material de carga.

5       La invención es ilustrada por los ejemplos siguientes

EJEMPLO 1

(i) Preparación de un catalizador nuevo A:

125 mililitros de un compuesto comercial de alúmina platino, consistiendo de 0.57 por cien en peso de platino y 0.81 por cien en peso de cloro en alúmina, fueron cargados en un reactor de vidrio y tratados de la siguiente manera:

10

(a) el catalizador compuesto fué secado en un flujo de nitrógeno a 260 grados centígrados durante 2 horas. El tiempo de velocidad por hora del gas fué 500 volúmenes por volumen por hora a lo largo del tratamiento descendiendo el flujo que se emplea en la operación.

15

(b) el catalizador compuesto fué tratado con 24 por cien en peso (basado en el peso de catalizador cargado) de tetracloruro de carbono a 260 grados centígrados. El  $\text{CCl}_4$  fué adicionado hacia abajo en el nitrógeno de la corriente de gas portador sobre el lecho catalizador, siendo el  $\text{CCl}_4$  vaporizado conducido a través del catalizador por dicho nitrógeno del gas portador. La proporción de adición de  $\text{CCl}_4$  no fué dejada que excediera los 0.8 gramos por minuto.

20

(c) el catalizador tratado fué tratado con nitrógeno a 260 grados centígrados durante una hora y luego descargado a un seco contenedor estanco. Este catalizador fué designado Catalizador A.

25

(ii) Uso y desactivación del Catalizador A.

Cuatro muestras de 30 mililitros del Catalizador A fueron probadas en su actividad para la isomerización hexano a baja temperatura bajo las condiciones siguientes:

5	Temperatura	grados centígrados	132,5
	Presión	kilogramos por centímetro cuadrado	17,5
	Proporción molar H <sub>2</sub> : HC		2,5:1
	LHSV	volumen por volumen hora	2,0

El material de carga fué un desulfurizado, de aromatizado C<sub>6</sub> separado de una gasolina ligera refinada y conteniendo 0,1 por cien en peso de CCl<sub>4</sub> como aditivo. El término medio de extensión de la pasada fué 50 HOS, mientras la conversión inicial de 18 por cien de 2,2-dimetilbutano en el producto líquido inestabilizado bajada a un término medio de 12,5 por cien en peso a 50 HOS. Las partículas de catalizador consumidas fueron purgadas durante 1 hora a 132,5 grados centígrados con hidrógeno y enfriadas a temperatura de cámara bajo nitrógeno. Fueron descargadas a un común contenedor seco y estanco y completamente mezclados para asegurar una uniformidad. Este catalizador fué designado Catalizador B.

(iii) Preparación del Catalizador C.

Una carga de 30 mililitros de Catalizador B fué cargada a un reactor de vidrio y tratada con 14 por cien en peso de CCl<sub>4</sub> (basado en el peso del catalizador) exactamente como se ha descrito para la preparación del Catalizador A. Este catalizador fué designado Catalizador C.

(iv) Preparación del Catalizador D.

Una carga de 30 mililitros de Catalizador B fué calentada

a etapas hasta 498 grados centígrados aproximadamente en aire. La temperatura fué llevada hasta 260 grados centígrados en 2 horas, aumentando 37,5 grados centígrados aproximadamente cada hora hasta una temperatura de 498 grados centígrados aproximadamente y luego mantenida a esta última temperatura durante 2 horas.

(v) Preparación del Catalizador E.

Una carga de 30 mililitros del Catalizador B fué calentada a etapas hasta 498 grados centígrados aproximadamente en aire exactamente como se ha descrito para el Catalizador D. El catalizador fué luego cargado a un reactor de vidrio y tratado con 14 por cien en peso de  $\text{CCl}_4$  exactamente como se ha descrito para el Catalizador A. Este catalizador fué designado Catalizador E.

(vi) Pruebas de actividad

Pequeñas proporciones de los catalizadores B, C, D y E fueron analizadas para el contenido de cloro y carbono. Las porciones restantes fueron entonces probadas para actividad para la isomerización a baja temperatura de hexano bajo las mismas condiciones y empleando el mismo material de carga como se ha descrito en (ii). Los resultados de la prueba de actividad son resumidos en la Tabla 2 que sigue y comparados con los resultados obtenidos con el catalizador A fresco.



T A B L A 2

Catalizador	Cloro % en peso	Carbon % en peso	Resultados de la prueba de actividad		
			Conversión a 2,2-dimetilbutano % en peso		
			Inicial (@ 6 HOS)	21 HOS	50 HOS
A	11.2	0.02	18	15.5	12.5
B	9.5	1.13	9	7	-
C	10.4	0.78	8	-	-
D	3.1	0.02	4	-	-
E	10.5	0.02	17	16	-

5 Los datos en cloro y carbono contenidos muestran que el catalizador B desactivado tiene un reducido contenido de cloro y un considerable contenido de carbono en comparación con el catalizador A fresco. La recloración para dar el catalizador C aumenta el contenido de cloro pero reduce el contenido de carbono a un límite de extensión solamente. El calentamiento en aire para dar el catalizador D da por resultado la separación del carbono pero también la separación del cloro.

10 Solamente el catalizador E que ha sido calentado en aire para separar el carbono y luego reclorado, tiene contenidos de cloro y carbono similares al del catalizador A fresco.

La prueba de actividad del catalizador B muestra que la desactivación era permanente y que ésta ocurre aún cuando se emplee para la isomerización. Las pruebas del catalizador C que ha sido reclorado pero no calentado en aire y del catali-

zador D que ha sido calentado en aire pero no rechlorado muestran que ningún tratamiento tenía ningún efecto apreciable de catalizador activo. Cuando los tratamientos fueron combinados con el catalizador E no obstante, el catalizador fue restablecido a su actividad inicial.

E J E M P L O 2

(i) Preparación del Catalizador F.

65 gramos de un compuesto platino-alúmina-halógeno, conteniendo 0.57 por cien en peso de platino y 0.81 por cien en peso de cloro en alúmina, fueron cargados en un vertical reactor de vidrio tubular, y se hizo pasar a través del catalizador, de arriba hacia abajo, un flujo seco de nitrógeno a 48 litros por hora. La temperatura del catalizador fue elevada y mantenida a 288 grados centígrados aproximadamente, el catalizador fue enfriado a temperatura ambiente, y prontamente descargado a un contenedor seco estanco. Se observó un aumento en el peso del catalizador de 6.9 por cien y el catalizador tenía el análisis siguiente:

	Cloro	% en peso	13.3
20	Carbono	% en peso	0.02
	Hidrógeno	% en peso	0.05
	Area de superficie	m <sup>2</sup> /g	327
	Volumen de porosidad	ml/g	0.29

(ii) Empleo y regeneración del Catalizador F.

25 gramos del catalizador F fueron cargados en un reactor y la actividad probada bajo las condiciones siguientes:

132,5 grados centígrados

17,5 kilogramo por centímetro cuadrado

31 041

2.5: 1 proporción molar hidrógeno: hidrocarburo  
1.0 volumen por volumen hora, tiempo de velocidad por hora.

5 El material de carga empleado y los resultados obtenidos se dan en la Tabla 3 que sigue. Sobre las 66 horas de corriente el catalizador fué regenerado por el método siguiente:

10 El reactor fué purgado durante 1 hora con hidrógeno, y la presión fué entonces reducida a la atmosférica. Después de tratado el sistema con flujo de nitrógeno, un flujo de aire de 15 litros por hora fué establecido. La temperatura fué cuidadosamente elevada para tener un "embalamiento" de quemación de acuerdo con el siguiente proceder:

- |    |     |       |   |                 |                    |                                     |
|----|-----|-------|---|-----------------|--------------------|-------------------------------------|
| 15 | (a) | 132,5 | → | 201             | grados centígrados | 3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> horas |
|    | (b) | 201   | → | 232             | " "                | 1 hora                              |
|    | (c) | 232   | → | 260             | " "                | 1 hora                              |
|    | (d) | 260   | → | 482,5           | " "                | 4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> horas |
|    | (e) | 482,5 |   | aproximadamente |                    | 1 hora                              |

20 Se ejerció particular cuidado en la región de 232-260 grados centígrados de temperatura. El catalizador fué enfriado a 288 grados centígrados aproximadamente bajo flujo de aire, y entonces tratado con 8.4 gramos de tetracloruro de carbono (32.3) por cien en peso del catalizador) en 1 hora. Una temperatura máxima del catalizador de 301 grados centígrados  
25 aproximadamente fué fijada 7 minutos después de que el tratamiento con el tetracloruro de carbono empezara.

Después de la adición completa del tetracloruro de carbono, la temperatura del catalizador fué elevada a 482,5 grados

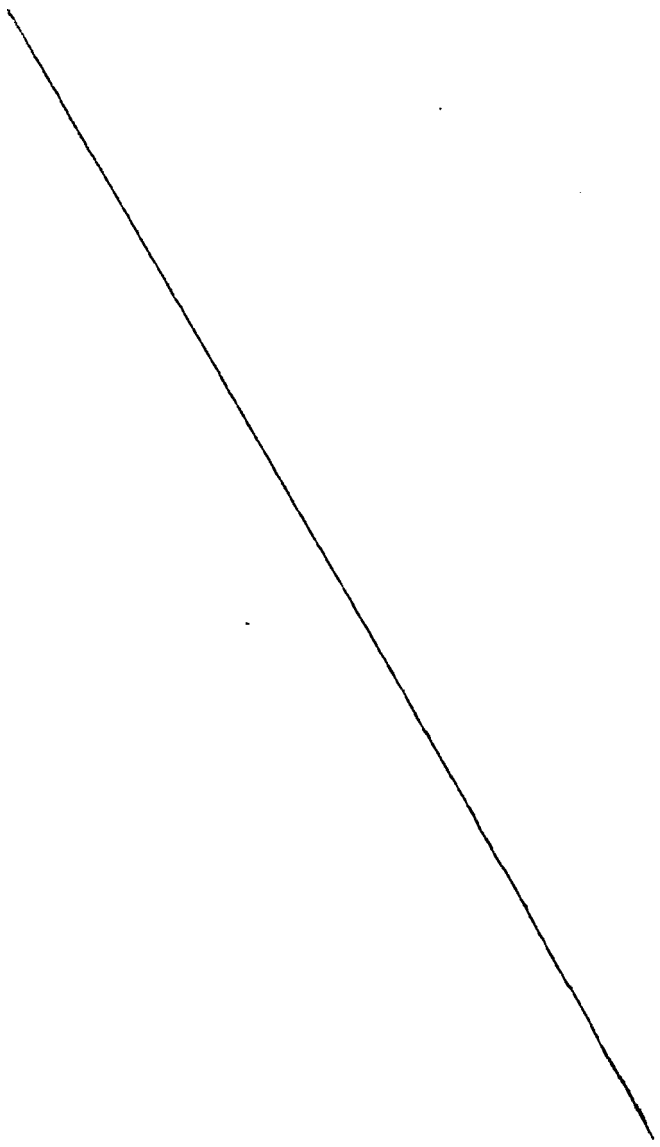
313041



E7 JUN

- 19 -

centígrados aproximadamente de la misma forma que para los pasos (d) y (e), bajo un flujo de aire de 15 litros por hora, y entonces finalmente enfriado a 132,5 grados centígrados. Después de tratado con nitrógeno, las condiciones de prueba de actividad fueron reestablecidas.



T A B L A 3

Horas en corrientes	Material de carga 1 +0.1% en peso de C <sub>OL</sub> 4		Material de carga 2 +0.1% en peso C <sub>OL</sub> 4		Material de carga 3 +0.1% en peso de C <sub>OL</sub> 4	
	6 HOS	39 HOS	49 HOS	66 HOS	72 HOS	108 HOS
Componente %						
Propano						
Isobutano						
n-butano						
isopentano						
n-pentano						
2,2-dimetilbutano						
2,3-dimetilbutano						
3-metilpentano						
n-hexano						
C6 Naftenos						
benceno						
C7 y más elevados						
Azúfre ppm						

311064

T A B L A 3

Horas en corriente	Material de carga 1 +0.1% en peso CCl <sub>4</sub>	6 HOS	39 HOS	Material de carga 2 +0.1% en peso CCl <sub>4</sub>	49 HOS
Componente en peso %					
Propano	-	trazos	trazos	-	1
Isobutano	-	0.5	0.5	-	2
n-butano	trazos	trazos	trazos	-	trazos
isopentano	trazos	2.5	2.5	trazos	1
n-pentano	4.5	1.5	1.5	1.5	1
2,2-dimetilbutano	3.5	24	23.5	0.5	10.
2,3-dimetilbutano	33.5	40.5	40.5	25.5	36
2-metilpentano					
3-metilpentano	23	15.5	16	16	15
n-hexano	30	11	11	31	15
C <sub>6</sub> Naftenos	5.5	4.5	4.5	13.5	12.
benceno	nada	-	-	0.5	trazos
C <sub>7</sub> y más elevados	-	-	-	11.5	6
Azufre ppm	0.6	-	-	250	-

ABLA 3

Material de carga 2 +0.1% en peso COCl <sub>4</sub>			Material de carga 3 +0.1% en peso COCl <sub>4</sub>		
	49 HOS	66 HOS		72 HOS	108 HOS
-	1	trazos	-	trazos	trazos
-	2	0.5	-	0.5	0.5
-	trazos	trazos	trazos	trazos	trazos
trazos	1	trazos	trazos	1	1
1.5	1	1	1.5	0.5	0.5
0.5	10.5	1	2.5	28.5	29
25.5	36	30.5	39	40	39
16	15	12.5	22.5	15.5	15.5
31	15	29	30	10	10.5
13.5	12.5	15	4.5	4	4
0.5	trazos	0.5	nada	-	-
11.5	6	10	-	-	-
250	-	-	0.7	-	-

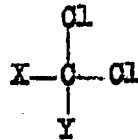


Los resultados dados en la Tabla 3 muestran que inicialmente, cuando el material de carga contiene poco o nada de bencenos,  $C_7$  e hidrocarburos elevados, y azufre se obtuvo una operación satisfactoria. Cuando el material de carga fué alterado para incluir estos componentes la actividad del catalizador descendió vivamente.

N O T A

Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:

- 10 1. Un método para regenerar un catalizador desactivado, que ha sido preparado haciendo reaccionar un óxido refractario halogenable elegido de los grupos II a V de la Tabla Periódica con un compuesto de fórmula general



- 15 (en el cual X e Y pueden ser lo mismo o diferentes y elegidas de H, Cl, Br, F o SCl o donde X e Y juntas puedan ser O o S) bajo condiciones de no reducción y a una temperatura tal que el cloro es tomado por el óxido sin que se produzca cloruro libre y el cual ha resultado desactivado durante un proceso
- 20 de conversión a baja temperatura, que comprende la puesta en contacto del catalizador desactivado a una temperatura elevada con un gas conteniendo oxígeno y después reoloración del catalizador por puesta en contacto de éste con un compuesto de la fórmula general dada anteriormente bajo las condiciones
- 25 también dadas anteriormente.

313041

2.- Un método, tal como el especificado en 1, en el que el óxido refractario halogenable es alúmina o una mezcla de alúmina con hasta 50 por cien de uno o más óxidos elegidos de los Grupos II a V de la Tabla Periódica.

5 3.- Un método, tal como el especificado en 1, en el que el catalizador contiene una pequeña proporción de un metal o compuesto metal teniendo actividad hidrogenadora elegido de los Grupos VIA y VIII de la Tabla Periódica.

10 4.- Un método, tal como el especificado en 3, en el que el catalizador contiene de 0,01 a 5 por cien en peso de un grupo metal platino.

15 5.- Un método, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tratamiento con un gas conteniendo oxígeno es efectuado a una temperatura de desde 121 a 650 grados centígrados aproximadamente.

6.- Un método, tal como el especificado en 5, en el que la temperatura es desde 201 a 537 grados centígrados aproximadamente.

20 7.- Un método, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, en el que el gas conteniendo oxígeno contiene de 0,1 a 5 por cien en volumen de oxígeno.

25 8.- Un método, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en el que la recloración es efectuada con un gas portador no reductor para el compuesto cloro.

9.- Un método, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, en el que la temperatura de recloración es de 149 a 593 grados centígrados.

10.- Un método, tal como el especificado en 9, en el que

3-7041

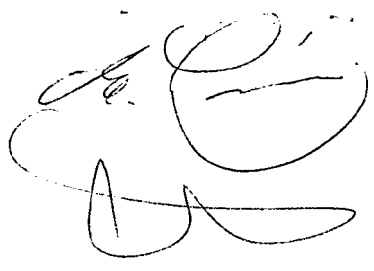
el catalizador contiene un grupo metal paladio y la temperatura es de 149 a 371 grados centígrados.

11. "Un método para regenerar un catalizador desactivado".

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

Madrid, 7 JUL 1965

P. p. de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and flourishes, positioned below the typed text.