

P.- 35.877

U.S. 569.596



343708

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

**con domicilio en Gulf Building, 7 th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América**

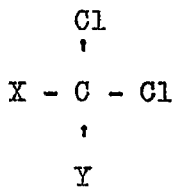
**por: "UN METODO PARA REGENERAR UN CATALIZADOR DE ISOMERI-
ZACION"(Clase Internacional C10g)**

5.9.67.



Este invento se refiere a la regeneración de catalizadores de isomerización a baja temperatura.

La conversión a baja temperatura, y particularmente la isomerización a baja temperatura, de hidrocarburos parafínicos C₄ y de más alto peso molecular puede efectuarse empleando técnicas y catalizadores bien conocidos en la técnica. Generalmente, los catalizadores empleados en dichos procedimientos están compuestos por un componente hidrogenante metalífero tal como, por ejemplo, metales del grupo VI y del grupo VIII, particularmente platino y paladio, combinado con soportes de óxidos inorgánicos tales como, por ejemplo, los óxidos de metales refractarios, particularmente alúmina. También es conocido en la técnica aumentar la actividad de estos catalizadores mediante la adición de cloro. Anteriormente se ha sugerido en la técnica que esta adición de cloro puede efectuarse utilizando un cloruro metálico de Friedel-Crafts, por ejemplo cloruro de aluminio, o haciendo reaccionar el catalizador con un agente clorante tal como, por ejemplo, un material que tiene la fórmula general:



25

en que X, cuando es un radical monovalente, es H, Cl, Br o SCl, en que Y, cuando es un radical monovalente, es H, Cl, Br o SCl, y en que X e Y, cuando forman conjuntamente un radical divalente, son O ó S.

30
5.9.67.

De acuerdo con este invento, se ha descubierto

343708



un método para regenerar un catalizador de isomerización que comprende un componente hidrogenante metalífero combinado con un soporte de alúmina, el cual catalizador, al menos en su estado recientemente preparado, contiene también un halógeno activador. El método de este invento comprende poner en contacto dicho catalizador, que ha resultado desactivado por empleo en un procedimiento de isomerización, con un gas exento de oxígeno a una temperatura entre aproximadamente 316° y aproximadamente 593°C durante un período de tiempo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 12 horas. Por lo tanto, el catalizador puesto en contacto con el gas es sometido a un tratamiento de halogenación por contacto con un agente halogenante bajo condiciones no reductoras y a una temperatura elevada.

Los catalizadores que son apropiados para ser regenerados de acuerdo con este invento pueden comprender uno cualquiera de los bien conocidos catalizadores de isomerización a baja temperatura los cuales, en su estado de reciente preparación, comprenden un componente hidrogenante sobre un soporte de alúmina y contienen un halógeno activador, usualmente cloro. El componente hidrogenante puede ser uno cualquiera de los bien conocidos metales de los grupos VI o VIII, particularmente platino o paladio, y puede ser combinado con el soporte por una cualquiera de las técnicas igualmente bien conocidas en la técnica, tal como, por ejemplo, por impregnación. La activación del catalizador de reciente preparación por la adición al mismo de cloro, se puede efectuar también por una cualquiera de las técnicas previamente sugeridas en la especialidad. Preferiblemente, sin embargo, la activación con

30
5.9.67.



cloro del catalizador se ha efectuado mediante la técnica de cloración empleando el tipo particular de agentes clorantes que se describirá seguidamente.

5 Tal como se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con este método de regeneración, el catalizador de isomerización que ha resultado agotado o desactivado por empleo en un procedimiento de isomerización, es puesto en contacto en primer lugar con un gas exento de oxígeno a una temperatura entre aproximadamente 316° y 10 593°C. Generalmente, cualquier gas o mezcla de gases que no experimente ninguna reacción indeseable con el catalizador a las temperaturas indicadas, y que esté también exento de oxígeno, puede ser empleado en este invento. Ilustrativos de tales gases son hidrógeno, nitrógeno, argon, neon y otros gases inertes, solos o en mezcla. Tam- 15 bién se pueden emplear gases de combustión procedentes de un generador de gas inerte. Se ha encontrado que tanto el hidrógeno como el nitrógeno, y particularmente el nitrógeno, son bastante apropiados para ser empleados en este in- 20 vento.

Aunque se pueden emplear satisfactoriamente en la operación de contacto con gas de este invento temperaturas dentro de todo el margen entre aproximadamente 316 y 593°C, se prefiere emplear temperaturas dentro del 25 margen entre aproximadamente 371 y 510°C. También se deberá hacer observar que los efectos deseados del tratamiento a alta temperatura de catalizadores, en presencia del gas exento de oxígeno, son una función del tiempo y de la temperatura, y así se observará que cuando se emplean las 30 temperaturas más altas, se pueden emplear tiempos de tra-

30
5.9.67.



tamiento más cortos, e inversamente cuando se emplean las temperaturas más bajas, se requieren períodos de tratamiento más largos. Correspondientemente, cuando se emplea el margen de temperaturas preferido antes mencionado, se ha encontrado que la duración del tratamiento requerido se encontrará usualmente dentro del margen entre aproximadamente 2 y aproximadamente 8 horas.

De forma general, los agentes clorantes preferidos en el tratamiento de cloración de este invento pueden ser descritos como compuestos que contienen al menos 2 átomos de cloro unidos a un átomo que no es halógeno, cuyos restos o residuos, es decir después de reaccionar con el catalizador que es regenerado usualmente por eliminación de al menos los dos átomos de cloro, deben formar sustancias volátiles o volatilizables. En muchos de estos agentes clorantes se encontrará que los átomos de cloro están unidos al mismo átomo que no es halógeno, tal como por ejemplo en 1,1,1-tricloroetano, mientras que en otros agentes clorantes, los átomos de cloro están unidos a diferentes átomos que no son halógeno, tal como por ejemplo, el monocloruro de azufre. Ilustrativos de estos agentes clorantes son cloruros orgánicos o de carbono con al menos una proporción atómica de cloro a carbono de 2:1, tal

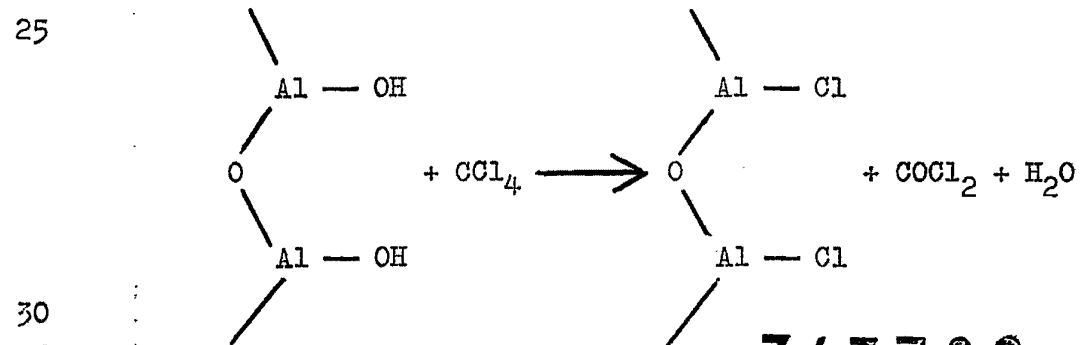
como cloruro de tricloroacetilo ($\text{Cl}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$), y materiales que tienen la fórmula genérica CCl_2XY , en que X e Y, cuando son radicales monovalentes, son H, Cl, Br o SCl, y en que X e Y, cuando forman conjuntamente un radical divalente, son O ó S. Estos agentes clorantes incluyen también halogenuros de azufre que tienen la fórmula genérica

30
5.9.67.

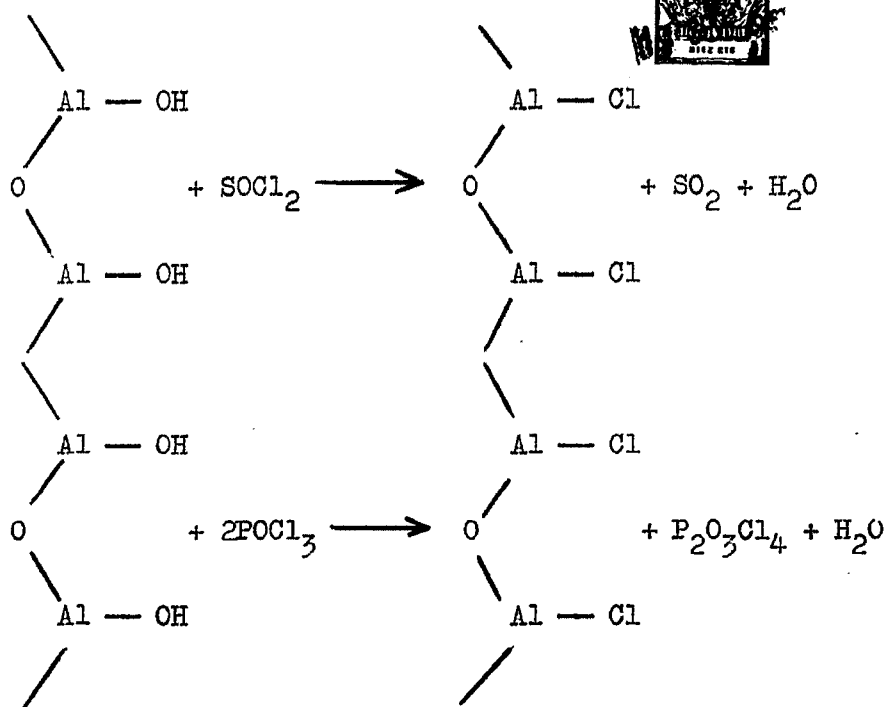


$S_n O_a Cl_b Y_c$, en que Y es un halógeno distinto del cloro, n es 1 ó 2, a es 0, 1, 2, 3 ó 5, b es 2, 4 ó 7, c es 0 ó 1, y la suma de b y c es de 2 a 8, tales como cloruro de tío nilo, monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de sulfurilo o trioxitetracloruro de azufre. Otros tipos de estos agentes clorantes son los halogenuros de fósforo que tienen la fórmula genérica $PZ_a Cl_b Y_c$ en que Z es oxígeno o azufre, Y es un halógeno distinto del cloro, a es 0 ó 1, b es 2, 3, 4 ó 5 y c es 0, 1, 2 ó 3, tales como pentacloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo y tiocloruro de fósforo. Una ilustración adicional de los agentes clorantes preferidos en el método de este invento es metil cloroformo.

Se cree que el tratamiento de cloración efectuado con estos agentes clorantes puede ser descrito como uno en el que al menos 2 átomos de cloro reaccionan con dos grupos hidroxilo superficiales adyacentes de la alúmina con eliminación de agua, con lo que se forman dos enlaces Al-Cl adyacentes en lugar de los dos grupos hidroxilo. El átomo de oxígeno remanente es eliminado entonces por reacción con el resto o residuo del agente clorante, para formar un compuesto volátil. Ilustrativas de este mecanismo son las siguientes ecuaciones, en las que se emplean varios agentes clorantes apropiados.



343708



También se debe hacer observar que se pueden emplear tratamientos de cloración de múltiples etapas en la técnica de regeneración de este invento. Así, por ejemplo, el catalizador puede ser clorado empleando el procedimiento que comprende tratar previamente con cloruro de hidrógeno al metal hidrogenante soportado sobre la base de alúmina, a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 510 y 677°C, activar el catalizador tratado previamente poniéndolo en contacto con un agente clorante, particularmente uno del tipo antes descrito, a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 93° y aproximadamente 649°C, preferiblemente entre aproximadamente 163° y aproximadamente 593°C y activando o aumentando después adicionalmente la actividad del catalizador activado previamente tratado, sometiénolo a un tratamiento ulterior con cloruro de hidrógeno a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 16° y aproximadamente 482°C.

18
5.9.67.

El procedimiento de reactivación de este in-



vento que emplea, en primer lugar, un contacto con un gas exento de oxígeno a una temperatura elevada, y en segundo lugar, el empleo de un tipo particular de tratamiento de cloración, es eficaz para restaurar el catalizador agotado al menos hasta el grado de actividad poseído inicialmente por el catalizador de reciente preparación, y en muchos casos es eficaz para proporcionar un catalizador regenerado que tiene una actividad mayor que la del catalizador de reciente preparación. El empleo del gas exento de oxígeno en la primera etapa u operación de este procedimiento de regeneración de acuerdo con el invento, también proporciona convenientemente una eficacia en la etapa u operación de cloración ya que es conocido en la técnica o especialidad que la puesta en contacto de un catalizador de isomerización que contiene cloro con un gas que contiene oxígeno a una temperatura elevada es eficaz para eliminar cantidades sustanciales de cloro desde el catalizador. De esta manera, si un catalizador agotado con un contenido reducido de cloro, comparado con el catalizador de reciente preparación, es puesto en contacto con oxígeno a una alta temperatura, el resultado de esto es una reducción adicional de la cantidad de cloro en el catalizador. Ya que la actividad de estos catalizadores de isomerización depende en muchos casos de la cantidad de cloro presente, la eliminación de cualquier cantidad de cloro desde el catalizador, por ejemplo por tratamiento con oxígeno, aporta de esta manera una mayor carga sobre la subsiguiente etapa u operación de cloración.

También se debe hacer observar que, en una operación comercial típica, cuando se desea regenerar un

30
5.9.67.

343708



catalizador de isomerización, es necesario en primer lugar purgar hidrocarburos desde el sistema, y esto se puede realizar de manera conveniente interrumpiendo la carga de hidrocarburos mientras se mantiene el flujo de la corriente de hidrógeno. Aunque esto es un medio simple y eficaz de retirar hidrocarburos del sistema, no se puede introducir oxígeno en dicho sistema de reacción que contiene hidrógeno, ya que éste no solo permitiría la formación de agua, y por lo tanto la destrucción o desactivación total del catalizador, sino que el hidrógeno más el oxígeno producirían una violenta reacción en ciertos casos y esto constituye, consiguientemente, un riesgo de explosión.- Por lo tanto, resulta necesario emplear una segunda purga del sistema de reacción empleando un gas inerte tal como, por ejemplo, gas de combustión. Solo entonces está el sistema de reacción dispuesto para recibir oxígeno. En contraste con esto, el procedimiento de este invento crea un procedimiento de reactivación mucho más simple y más rápido, ya que todo lo que es necesario es asegurar el contacto del catalizador agotado con un gas exento de oxígeno a una temperatura elevada. Así, por ejemplo, todo lo que se necesita hacer es interrumpir la carga de la alimentación hidrocarbonada en el reactor, mientras se mantiene el flujo de hidrógeno del sistema, después de lo cual la temperatura puede ser elevada hasta el grado deseado. Incluso si se desea emplear un gas distinto del hidrógeno para el tratamiento, no es necesario realizar una purga completa de hidrógeno desde el sistema antes de añadir otro gas. Así, por ejemplo, podría añadirse nitrógeno al sistema con un caudal creciente, al mismo tiempo que se

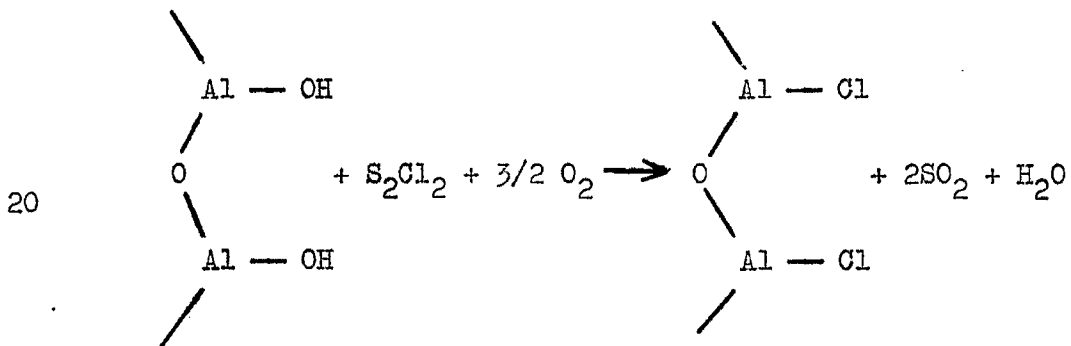
30
5.9.9.



NO SE

disminuiría correspondientemente el flujo de hidrógeno.

Se debe hacer observar que aunque para el desarrollo o funcionamiento de este invento, y para obtener las ventajas de este invento, es esencial que no esté presente oxígeno durante la primera operación o etapa de puesta en contacto con gas de acuerdo con este invento, se puede permitir que esté presente oxígeno durante la siguiente etapa u operación de cloración de este invento, bajo ciertas circunstancias. Por ejemplo, si se desea emplear un compuesto tal como monocloruro de azufre (S₂Cl₂) como agente clorante, es deseable usualmente añadir una cierta cantidad de oxígeno de procedencia exterior, junto con el monocloruro de azufre, para asegurar la formación de un compuesto volátil a partir del residuo del agente clorante. El mecanismo particular implicado puede ser ilustrado por la siguiente ecuación.



Cuando se emplea en este invento esta técnica particular de añadir oxígeno de procedencia externa junto con el agente clorante, es necesario evitar temperaturas extremadamente altas con el fin de impedir la retirada o eliminación de cloro desde el catalizador.

Si se desea, no se necesita practicar la adición de oxígeno de procedencia externa cuando se emplea un agente clorante tal como monocloruro de azufre, pero

30
5.9.67.



entonces resulta usualmente necesario emplear otro método para eliminar el residuo del agente clorante, tal como, por ejemplo, empleo de un disolvente para el residuo o volatilización del residuo de otra manera. En el caso del residuo del monocloruro de azufre, el catalizador puede ser lavado con disulfuro de carbono o el catalizador puede ser tratado a una temperatura suficiente para volatilizar el azufre.

Con el fin de ilustrar este invento con más detalle, se hace referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

En este ejemplo, se prepara un catalizador de reciente preparación partiendo de 126 g de un catalizador del tipo para reforma, que contiene aproximadamente 0,6% en peso de platino sobre un soporte de alúmina que tiene un área superficial por calcinación de 425 m² por gramo. Este combinado o compuesto es llevado entonces hasta temperaturas de 566°C. A esta temperatura, una mezcla gaseosa de hidrógeno y cloruro de hidrógeno (0,042 m³ en condiciones normales de H₂/hora y 15 g de HCl/hora) es hecha pasar sobre el catalizador durante 3 horas. Entonces, el catalizador es purgado con nitrógeno y la temperatura del catalizador previamente tratado es reducida hasta 293°C. Cloruro de tionilo, en la cantidad total de 54 g, es hecho pasar entonces sobre el catalizador durante un período de 45 minutos.

El catalizador activado con cloruro de tionilo, y tratado previamente con hidrógeno y cloruro de hidrógeno, es enfriado entonces hasta 204°C y es sometido a tratamiento ulterior con cloruro de hidrógeno. Este tratamiento se

30
5.9.67.



efectúa haciendo pasar 15 g de cloruro de hidrógeno por hora sobre el catalizador durante 3 horas.

5 Después de haber sido enfriados hasta la temperatura ambiente, 126 g de un catalizador de este tipo fueron cargados en un reactor para ser utilizados en la isomerización de n-butano. Las condiciones de reacción empleadas para la isomerización incluían una temperatura de 177°C, una presión de 35 kg por cm² manométricos, una velocidad espacial horaria de líquido de 2, y una proporción molar de hidrógeno a butano de 0,32:1. El análisis del fluido saliente de la reacción de isomerización, cuando se empleó el catalizador de reciente preparación, indicó una conversión del butano de 60% en peso.

15 Este catalizador fue entonces desactivado introduciendo agua en la alimentación hasta que el análisis del fluido saliente del reactor indicó una conversión nula del butano. Entonces se interrumpió la carga de butano a la reacción, y se retiraron diversas porciones del catalizador para su análisis y tratamiento.

20 Una muestra que comprendía 80 g del catalizador desactivado fue sometida al tratamiento de reactivación de este invento. Esta muestra de 80 g fue cargada en primer lugar en un reactor de vidrio y se llevó entonces la temperatura del catalizador hasta 371°C. Se hizo pasar 25 nitrógeno sobre el catalizador a una velocidad de 0,07 m³ en condiciones normales por hora durante un período de una hora. Entonces se aumentó la temperatura hasta 510°C en un período de 2,5 horas, mientras se mantenía el flujo de nitrógeno a la velocidad o caudal de 0,07 m³ en condiciones normales por hora. Entonces se mantuvo la temperatura

30
5.9.67.



tura a 510°C durante una hora adicional, mientras se mantenía el mismo flujo de nitrógeno.

Después de completar el contacto con gas a alta temperatura, el catalizador fue sometido seguidamente al mismo tratamiento de cloración de múltiples etapas aplicado originalmente al catalizador de reciente preparación y antes descrito. Las velocidades y las temperaturas empleadas eran las mismas que se describieron anteriormente, sin embargo, las cantidades de reaccionantes fueron reducidas proporcionalmente para corresponderse con la cantidad reducida de catalizador que era clorado. De esta manera, la cantidad total de cloruro de tionilo, que fue hecho pasar sobre el catalizador, fue de aproximadamente de 34 g, y similarmente la velocidad y la cantidad total de cloruro de hidrógeno que fue hecho pasar sobre el catalizador durante el tratamiento ulterior fueron de aproximadamente 10 g por hora, o un total de aproximadamente 30 g.

Este catalizador regenerado fue empleado entonces en la isomerización de n-butano utilizando las mismas condiciones de trabajo que se emplearon inicialmente. El análisis del fluido saliente de la reacción de isomerización indicó una conversión del butano del 60% en peso.

Por lo tanto, se observará, a partir de los datos anteriores, que la técnica de este invento es eficaz para reactivar un catalizador de isomerización agotado. Particularmente, se observará que un catalizador agotado, que ha sido desactivado hasta una conversión nula, puede ser regenerado de acuerdo con este invento para proporcionar un catalizador regenerado que tiene una activi-

30
5.9.67.



dad equivalente a la de un catalizador de reciente preparación. También se observará que la técnica de regeneración de este invento se llevó a cabo empleando en toda ella gases exentos de oxígeno, evitando de esta manera cualquier disminución de la cantidad de cloro que puede quedar sobre un catalizador agotado, y sin requerir múltiples purgas.

En el ejemplo anterior, solo se empleó una purga del sistema de reacción a saber la de retirar hidrógeno desde el sistema antes de poner en contacto el catalizador con cloruro de tionilo. Se puede eliminar incluso la necesidad de esta única purga empleando otro gas tal como, por ejemplo, nitrógeno en calidad de vehículo o diluyente para el cloruro de hidrógeno en la operación o etapa de tratamiento previo. De esta manera, no hay hidrógeno presente en el sistema que pueda experimentar una reacción perjudicial con el cloruro de tionilo.

EJEMPLO II

En este ejemplo, otras dos muestras de 126 g del catalizador con 0,6% en peso de platino sobre alúmina descrito en el ejemplo I, son activadas empleando la misma técnica de tres etapas u operaciones (H_2+HCl , $SOCl_2$ y HCl), también descrita en el Ejemplo I. También, el empleo de estos catalizadores para la isomerización de n-butano a una temperatura de 177°C, una presión de 35 kg por cm^2 manométricos, una velocidad espacial horaria de líquido de 2, y una proporción molar de hidrógeno a butano de 0,32:1, proporciona una conversión del butano de 60% en peso. Estos catalizadores son desactivados entonces introduciendo agua en la alimentación hasta que el análisis del

30
5.9.67.



fluido saliente del reactor indica una conversión nula del butano.

Uno de estos catalizadores es sometido entonces a regeneración de acuerdo con este invento empleando la misma técnica descrita en el Ejemplo I, que incluye poner
5 en contacto con nitrógeno a temperaturas por encima del margen entre 371 y 510°C, seguido por el tratamiento de cloración de tres etapas, empleando cloruro de tionilo. El otro de estos catalizadores es sometido únicamente al
10 tratamiento de activación de tres etapas sin ser puesto en contacto con un gas inerte a altas temperaturas. Ambos catalizadores son ensayados entonces en cuanto a su actividad empleándolos en dos reacciones separadas de isomerización empleando los mismos materiales de alimentación y las
15 mismas condiciones de trabajo antes descritas. El análisis de los fluidos salientes de estas reacciones indica que se obtiene una conversión del butano de solo aproximadamente 50% en peso con el catalizador sometido solamente al tratamiento de cloración, mientras que se obtiene una conver-
20 sión del butano de aproximadamente 60% en peso con el catalizador regenerado de acuerdo con este invento.

EJEMPLO III

En este ejemplo, una muestra de 126 g del mismo catalizador con 0,6% en peso de platino sobre alúmina,
25 que se empleó en el ejemplo I, fue activada inicialmente poniendo en contacto el combinado o compuesto con 54 g de cloruro de tionilo a una temperatura de 293°C. Se empleó entonces este catalizador en la isomerización de n-butano bajo condiciones de trabajo que incluían una temperatura
30 de 163°C, una presión de 56 kg por cm² manométricos, una

5.9.67.

343708



velocidad espacial horaria de líquido de 1 y una proporción molar de hidrógeno a butano de 2,5:1. El análisis del fluido saliente de la reacción de isomerización indicó una conversión del butano de 22% en peso.

5 Este catalizador es desactivado entonces introduciendo material olefínico en la alimentación hasta que el análisis del fluido saliente del reactor indica una conversión nula del butano. Se interrumpe entonces la carga de butano en el reactor, al mismo tiempo que se mantiene
10 el flujo de hidrógeno al reactor. Entonces se aumenta gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 566°C en un período de varias horas, mientras se introduce nitrógeno en un caudal gradualmente creciente, para mantener en un valor constante al caudal gaseoso global total,
15 mientras se disminuye el caudal de hidrógeno. Se introduce entonces cloruro de hidrógeno para proporcionar una mezcla gaseosa de cloruro de hidrógeno y nitrógeno de 1:4 en volumen. Esta mezcla es hecha pasar sobre el catalizador durante un período de aproximadamente 3 horas. Al final del período de tres horas, la temperatura del catalizador tratado previamente con cloruro de hidrógeno es reducida hasta aproximadamente 293°C. Entonces se hace pasar
20 cloruro de tionilo, en la cantidad total de 54 g, sobre el catalizador durante un período de 45 minutos.

25 El catalizador tratado previamente con cloruro de hidrógeno y activado con cloruro de tionilo, es enfriado entonces hasta 204°C, y el catalizador activado es sometido a tratamiento ulterior con cloruro de hidrógeno. Este tratamiento se efectúa haciendo pasar una mezcla gaseosa
30 de 4:1 en volumen de hidrógeno y cloruro de hidrógeno so-

5.9.67.



bre el catalizador durante tres horas, con el caudal o
velocidad de 15 g de cloruro de hidrógeno por hora, mien-
tras se mantiene la temperatura de 204°C. Entonces se in-
terrumpe la introducción de cloruro de hidrógeno mientras
5 se mantiene el flujo de hidrógeno y se reduce la tempera-
tura hasta aproximadamente 163°C. En este momento, se rea-
nuda la carga de n-butano en el reactor. El análisis del
fluido saliente de la reacción de isomerización indica una
conversión del butano de aproximadamente 44% en peso.

10 A partir del ejemplo anterior se observará
que, cuando se emplea la técnica de cloración de múltiples
etapas preferida en este invento, es posible proporcionar
un catalizador regenerado que tenga una mayor actividad
que la poseída por un catalizador de reciente preparación
15 que ha sido clorado empleando una técnica diferente.

EJEMPLO IV

En este ejemplo, se empleó otro catalizador
de platino sobre alúmina activado con cloro para la isome-
rización de hexano bajo condiciones de trabajo que in-
20 cluían una temperatura de 121°C, una presión de 70 kg por
cm² manométricos una velocidad espacial horaria de líqui-
do de 1, y una proporción molar de hidrógeno a hexano de
1,5. La conversión obtenida empleando este catalizador de
reciente preparación fue de 80% en peso.

25 Este catalizador es desactivado introduciendo
agua en el material de alimentación para proporcionar una
conversión nula. En este momento, se interrumpe la carga
de material de alimentación hidrocarbonado mientras se
mantiene el flujo de hidrógeno. Se aumenta gradualmente
30 la temperatura hasta un nivel o grado superior a aproxima-
5.9.67.



damente 538°C en un período de varias horas. Durante este mismo tiempo, se añade nitrógeno con un caudal creciente mientras se disminuye simultáneamente el caudal de hidrógeno, hasta que el hidrógeno haya sido reemplazado completamente por el nitrógeno. Entonces, el catalizador es puesto en contacto con cloruro de hidrógeno a una temperatura superior a aproximadamente 538°C, durante un período de varias horas. Entonces, la temperatura del catalizador es reducida hasta el margen de aproximadamente 288 a 316°C, y éste es puesto en contacto con una mezcla de monocloruro de azufre y oxígeno en una proporción molar de aproximadamente 1:4, durante aproximadamente 3 horas. Se interrumpe la carga del monocloruro de azufre y oxígeno, y se comienza el flujo de nitrógeno en el sistema mientras se disminuye la temperatura hasta el margen entre aproximadamente 177° y aproximadamente 232°C, en cuyo momento se introduce cloruro de hidrógeno en el sistema. Se continúa este tratamiento ulterior con cloruro de hidrógeno durante aproximadamente 3 horas, después de lo cual se termina el flujo de cloruro de hidrógeno y se vuelve a establecer la temperatura de reacción original. Se comienza de nuevo la carga del hidrocarburo y de hidrógeno bajo las condiciones iniciales de trabajo. El análisis del fluido saliente de la reacción de isomerización, empleando este catalizador reactivado, indica una conversión de aproximadamente 80% en peso.

EJEMPLO V

En este ejemplo se emplea otro catalizador de platino sobre alúmina activado con cloro para la isomerización de butano bajo condiciones de trabajo que incluyen

30
5.9.67.

343708



una temperatura de 163°C, una presión de 56 kg por cm² manométricos, una velocidad espacial horaria de líquido de 1, y una proporción molar de hidrógeno a butano de 2,5. La conversión obtenida empleando este catalizador de reciente preparación es de 44% en peso.

Este catalizador es desactivado introduciendo agua en el material de alimentación para proporcionar una conversión nula. En este momento, se interrumpe la carga de butano y se retiran varias porciones del catalizador para su análisis y tratamiento.

Una muestra que comprendía 80 g del catalizador desactivado fue cargada en un reactor de vidrio, y entonces se llevó la temperatura del catalizador a 371°C. Se hizo pasar un flujo de nitrógeno sobre el catalizador a una velocidad o caudal de 0,07 m³ en condiciones normales por hora, durante un período de una hora. Entonces se aumentó la temperatura hasta 510°C durante un período de 2,5 horas, mientras se mantenía el flujo de nitrógeno de 0,07 m³ en condiciones normales por hora. Entonces se mantuvo la temperatura a 510°C durante una hora adicional, mientras se mantenía el mismo flujo de nitrógeno.

Después de completar el contacto con gas a alta temperatura, el catalizador fue llevado entonces hasta 566°C, y se hizo pasar una mezcla gaseosa de hidrógeno y cloruro de hidrógeno (0,028 m³ en condiciones normales de H₂/hora y 10 g de HCl/hora) sobre el catalizador durante 3 horas. Entonces, el catalizador fue purgado con nitrógeno y se redujo la temperatura hasta 295°C. Entonces se hizo pasar sobre el catalizador monocloruro de azufre, en la cantidad total de 34 g, durante un período de 3 ho-

30
5.9.67.

19 SEP 1967

ras. Durante la adición, se utilizó un flujo de nitrógeno de 0,011 m³ en condiciones normales de nitrógeno por hora. Al completarse la adición de monocloruro de azufre, se mantuvo el flujo de nitrógeno a 260°C durante 1,5 horas adicionales. La temperatura de este combinado o compuesto fue aumentada entonces hasta 427°C durante un período de 1,5 horas, y fué mantenida en 427°C durante media hora, todo ello con el flujo de nitrógeno. Entonces se redujo la temperatura hasta 204°C, y se hizo pasar sobre el catalizador cloruro de hidrógeno, con un caudal de 10 g por hora, en un espacio de 3 horas.

Se empleó entonces este catalizador regenerado en la isomerización de n-butano utilizando las mismas condiciones de trabajo que se emplearon inicialmente. El análisis del fluido saliente de la reacción de isomerización indicó una conversión del butano de 44% en peso. A partir de lo anterior se observará que el catalizador de isomerización agotado ha sido reactivado completamente.

EJEMPLO VI

En este ejemplo, otra muestra de 126 g de un catalizador con 0,6% en peso de platino sobre alúmina activado con cloro, es ensayada para la conversión de n-butano haciendo pasar un material de alimentación de n-butano por una zona de reacción que contiene el catalizador a una temperatura de aproximadamente 163°C, una presión de aproximadamente 56 kg por cm² manométricos y una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1. Simultáneamente, se carga hidrógeno junto con el n-butano en una proporción molar de aproximadamente 2,5 moles de hidrógeno por mol de n-butano. El análisis de la corriente de pro

30
5.9.67.



ducto saliente de la zona de reacción indica que se ha convertido en isobutano aproximadamente el 43% en peso del n-butano.

5 Este catalizador es desactivado entonces introduciendo un material olefínico en la alimentación hasta que el análisis del fluido saliente del reactor indica una conversión nula del butano. Se interrumpe entonces la carga de n-butano en el reactor mientras se mantiene el flujo de hidrógeno en el reactor. Entonces, se aumenta
10 gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 566°C en un período de varias horas. Se introduce entonces cloruro de hidrógeno en la zona de reacción para someter al catalizador a un tratamiento con hidrógeno con un caudal de 0,042 m³ en condiciones normales por hora y con 15 g
15 de cloruro de hidrógeno por hora, durante un período de aproximadamente 3 horas.

Entonces se reduce la temperatura hasta aproximadamente 293°C y se hacen pasar sobre el catalizador 35 g de tetracloruro de carbono durante un período de
20 aproximadamente una hora con un gas vehículo de nitrógeno.

Entonces, se reduce adicionalmente la temperatura hasta aproximadamente 204°C y se hace pasar sobre el catalizador cloruro de hidrógeno con el caudal de 15 g por hora durante un período de aproximadamente 3 horas.

25 Se interrumpe entonces la introducción de cloruro de hidrógeno y se reduce la temperatura hasta aproximadamente 163°C, en cuyo momento se comienza de nuevo la carga de n-butano junto con hidrógeno. La presión en la zona de reacción es nuevamente de 56 kg por cm² manométricos, y se alcanza una velocidad espacial horaria de líqui-

30
5.9.67.



do de 1. Se ajusta la velocidad de carga de hidrógeno y n-butano para alcanzar nuevamente una proporción de 2,5 moles de hidrógeno por mol de n-butano. El análisis del producto saliente de la zona de reacción indica de nuevo que se ha convertido en isobutano aproximadamente el 4,3% en peso del n-butano.

EJEMPLO VII

Otra muestra de 126 g del catalizador con 0,6% en peso de platino sobre alúmina descrito en el ejemplo I, es activada inicialmente poniendo en contacto el catalizador combinado con 43 g de cloruro de tricloroacetilo a una temperatura de 427°C. Se añade también aire a la velocidad o caudal de 0,014 m³ en condiciones normales por hora, junto con el compuesto de cloro. Al terminarse la adición de cloro, se mantiene el flujo de aire durante varias horas a una temperatura de 427°C. Entonces se enfría en nitrógeno el catalizador activado. El análisis de este catalizador indica que contiene aproximadamente 8% de cloro.

Este catalizador activado de reciente preparación es empleado entonces para la isomerización de n-butano. Las condiciones de reacción empleadas incluyen una temperatura de aproximadamente 163°C, una presión de aproximadamente 56 kg por cm² manométricos y una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1. Se emplea hidrógeno simultáneamente con el n-butano en una proporción molar de aproximadamente 2,5 moles de hidrógeno por mol de n-butano. El análisis de la corriente de producto saliente indica que se obtiene una conversión de n-butano en isobutano de aproximadamente 20% en peso.

30
5.9.67.

Este catalizador es desactivado entonces in-



5 troduciendo agua en la alimentación hasta que el análisis del fluido saliente del reactor indica una conversión nula del butano. Se interrumpe entonces la carga de butano en el reactor, y el catalizador desactivado es sometido a regeneración de acuerdo con este invento. Entonces, la temperatura del catalizador agotado es elevada hasta aproximadamente 510°C, mientras se mantiene un flujo de nitrógeno con un caudal de aproximadamente 0,07 m³ en condiciones normales por hora, durante varias horas.

10 Entonces, se disminuye la temperatura del catalizador hasta aproximadamente 427°C y el catalizador puesto en contacto con gas es puesto en contacto con 43 g de cloruro de tricloroacetilo en presencia de aire, que fluye con el caudal de aproximadamente 0,014 m³ en condiciones normales por hora. Después de completarse la etapa
15 o operación de cloración, el catalizador es empleado de nuevo para la isomerización de n-butano bajo las condiciones antes mencionadas. De nuevo, el análisis de la corriente saliente indica una conversión del butano de aproximadamente 20% en peso.
20

EJEMPLO VIII

Una muestra de 125 g del catalizador con 0,6 % en peso de platino sobre alúmina descrito en el ejemplo I, fue sometida a activación inicial elevando su temperatura hasta 427°C en una atmósfera de nitrógeno a la presión atmosférica. Durante un período de 75 minutos, se hizo pasar sobre el combinado o compuesto de platino y alúmina una corriente de oxiclорuro de fósforo que contenía una cantidad total de aproximadamente 45 g de oxiclорuro de fósforo junto con la corriente de nitrógeno. El
25
30

5.9.67.



análisis del catalizador activado indicó que éste contenía 10% en peso de cloro.

5 Una muestra de 125 ml de este catalizador activado fue colocada en un autoclave con agitador en el que se cargaron 500 ml de n-hexano. El sistema fue puesto bajo una presión de hidrógeno de 21 kg por cm² manométricos y se elevó la temperatura hasta 135°C durante un período de tres horas, y se mantuvo en esta temperatura durante 3 horas adicionales, en cuyo momento se terminó la
10 reacción. El análisis del producto obtenido indicó una conversión de 71% de la carga de n-hexano.

Este catalizador es desactivado entonces poniéndolo en contacto con una alimentación de hexano que contiene agua, hasta que se obtiene una conversión nula.

15 Este catalizador desactivado es entonces puesto en contacto con nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 566°C durante un período de varias horas, después de lo cual se disminuye la temperatura hasta aproximadamente 427°C. Entonces, el catalizador es puesto en
20 contacto con aproximadamente 45 g de oxícloruro de fósforo en una corriente de nitrógeno durante un período de aproximadamente 75 minutos. Entonces, se reduce la temperatura hasta aproximadamente 135°C y se carga n-hexano en el sistema de reacción mientras se mantiene una presión de
25 hidrógeno de aproximadamente 21 kg por cm² manométricos. Nuevamente, se mantienen estas condiciones durante aproximadamente 3 horas, en cuyo momento se termina la reacción. El análisis del producto obtenido indica una conversión de aproximadamente 70% de la carga de n-hexano.

5.9.67.

343708



EJEMPLO IX

En este ejemplo, una muestra de 122 g del mismo catalizador con 0,6% en peso de platino sobre alúmina mencionado en el ejemplo I, fue activada poniendo en contacto el catalizador con metil cloroformo (1,1,1-tricloroetano) a una temperatura de 510°C durante un período de aproximadamente una hora en presencia de aire que fluye con el caudal de 0,0160 m³ en condiciones normales por hora. El análisis de este catalizador indicó un contenido de cloro de 2,2% en peso. Este catalizador fue evaluado entonces en cuanto a la isomerización de hexano poniendo en contacto el catalizador activado de reciente preparación con 330 g de n-hexano en un autoclave a 135°C y una presión de hidrógeno de 21 kg por cm² manométricos. Se terminó la reacción después de 4 horas a la temperatura de 135°C, y el análisis del producto indicó una isomerización del 17% de hexano con una selectividad del 100% para isómeros C₆.

Este catalizador es desactivado entonces poniéndolo en contacto con una alimentación de hexano que contiene agua bajo las anteriores condiciones de trabajo, hasta que se obtiene una conversión nula.

El catalizador desactivado es puesto entonces en contacto con nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 566°C, durante varias horas, después de lo cual se disminuye la temperatura hasta aproximadamente 482°C, y el catalizador es puesto en contacto nuevamente, en presencia del nitrógeno, con aproximadamente 34 g de metilcloroformo durante aproximadamente una hora. Después de completarse esta operación de cloración, se hace pasar so

30
5.9.67.

19 SEP.



bre el catalizador una corriente de aire que fluye a aproximadamente 0,0168 m³ en condiciones normales por hora, a una temperatura de aproximadamente 482 a 510°C, con el fin de ayudar a eliminar el residuo del agente de cloración.

5

Entonces, se reduce la temperatura hasta aproximadamente 135°C, y el catalizador regenerado es puesto nuevamente en contacto con n-hexano con una presión de hidrógeno de aproximadamente 21 kg por cm² manométricos.

10

Después de aproximadamente 4 horas a esta temperatura se termina la reacción. El análisis del producto indica una isomerización de aproximadamente 20% del hexano, con el mismo grado de selectividad obtenido con el catalizador de reciente preparación.

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de Agosto de 1966, bajo el número 569.596, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20

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

24
5.9.67.

1.- Un método para regenerar un catalizador

343708



de isomerización que ha resultado desactivado empleándolo en un procedimiento de isomerización, y el cual catalizador, en el estado de reciente preparación, comprende una proporción principal de alúmina, una proporción secundaria de un material metalífero que tiene actividad hidrogenante y cloro, caracterizado por poner en contacto el catalizador agotado con un gas exento de oxígeno a una temperatura entre aproximadamente 316 y aproximadamente 593°C, durante un período de tiempo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 12 horas, y someter después de esto a un tratamiento de cloración al catalizador puesto en contacto con el gas.

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que el material metalífero es platino.

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que el tratamiento de cloración comprende poner en contacto al catalizador puesto en contacto con gas con un agente clorante que tiene al menos dos átomos de cloro unidos con un átomo que no es halógeno, el residuo de cuyo agente de cloración, después de la reacción con el catalizador que se regenera, es una sustancia volatilizable.

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en que el agente clorante es un cloruro de carbono en que la proporción atómica de cloro a carbono es al menos de 2:1.

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en que el agente clorante es un halogenuro de azufre que tiene la fórmula genérica: $S_n O_a Cl_b Y_c$, en que Y es un halógeno distinto de cloro, n es 1 ó 2, a es 0, 1, 2, 3 ó 5, b es 2, 4 ó 7, c es 0 ó 1 y la suma de b y c es de 2 a

30
5.9.67.



8.

5 6.- Un método para regenerar un catalizador de isomerización que ha resultado desactivado empleándolo en un procedimiento de isomerización, y el cual catalizador, en el estado recientemente preparado, comprende una proporción principal de alúmina, una proporción secundaria de un material metalífero que tiene actividad hidrogenante, y cloro, tal como se describe aquí.

10 7.- Un método para regenerar un catalizador de isomerización.

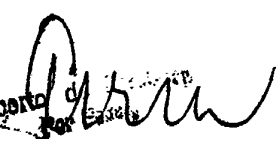
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 SEP. 1967

P. A.

Alberto 
Por España

343708

G.D.S.
5.9.67.