

P.- 36.333

P 6264 Sp



345728

Memoria descriptiva

345728

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ Holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR Y REACTIVAR CATALIZADORES
DESACTIVADOS DEL GRUPO DEL PLATINO " (Clase Internacional
BOLj)



La presente invención se refiere a un procedimiento para regenerar y reactivar catalizadores desactivados del grupo del platino que tienen un soporte, sometiéndoles a cloración y oxidación.

5 Los catalizadores del grupo del platino se usan extensamente en procedimientos para convertir hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos, tal como la reformación catalítica. Los catalizadores del grupo del platino comprenden normalmente un metal del grupo del platino, especialmente
10 platino, soportado usualmente sobre una base adecuada, tal como alúmina, y una pequeña cantidad de halógeno, tal como cloro y posiblemente fluor, para perfeccionar la actividad de hidrocrqueo e isomerización del catalizador.

Durante el curso del procedimiento de conversión,
15 la actividad del catalizador disminuye gradualmente, debido a una acumulación de depósitos carbonosos sobre el catalizador, y/o al agotamiento del halógeno del catalizador. Eventualmente, llega a ser necesario regenerar el catalizador, sometiéndole a una atmosfera oxidante, para eliminar
20 los depósitos carbonosos por combustión. Normalmente se añade halógeno al catalizador durante el método de regeneración, o poniendo en contacto el catalizador regenerado con halógeno, o con un compuesto de halógeno que se pueda descomponer. Sin embargo, inesperadamente, la combustión
25 del carbono y/o la adición de halógeno pueden no ser capaces de devolver al catalizador su actividad y selectividad iniciales, o de evitar que la actividad y selectividad disminuyan a mayor velocidad durante el uso subsiguiente del catalizador.

30 Se ha hallado ahora que se puede regenerar y reactivar



tivar un catalizador del grupo del platino, de forma muy sencilla, efectuando la regeneración reactivación global de una forma particular, incluyendo una clase especial de tratamiento con cloro; este tratamiento global devuelve eficazmente la actividad, selectividad y estabilidad al catalizador (por ejemplo paladio, o preferiblemente platino).

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para regenerar y reactivar catalizadores desactivados del grupo del platino, que tienen soporte, sometiéndoles a cloración y oxidación, en el cual, después de interrumpir el procedimiento de reformación, los depósitos carbonosos son eliminados del catalizador, tratando el catalizador a temperatura elevada con un gas que contiene oxígeno, y manteniéndole después a una temperatura media del catalizador aún mayor, en presencia de un gas que tiene mayor contenido de oxígeno, tras lo cual el catalizador es clorado por tratamiento con cloro en magnitud mayor que el tratamiento con cloro que se efectúa normalmente, si es que se efectúa, durante la operación del procedimiento de reformación, por primera vez, como máximo, 24 horas después de haberse reanudado la operación del procedimiento de reformación.

El tratamiento de cloración, que se efectúa desde la reanudación del procedimiento de reformación, es decir, desde la nueva introducción del material de alimentación hidrocarbonado a reformar en los reactores de reformación, nunca necesita ser prolongado durante más de 24 horas para obtener buenos resultados; sin embargo, en muchos casos, este tratamiento de cloración no necesita incluso ser efectuado durante más de las primeras 4 a 8 horas después de haber-

345728



se reanudado la operación del procedimiento de reformación. El periodo de tiempo exacto durante el cual se efectúa convenientemente la inyección de cloro depende del caudal de alimentación de hidrocarburo, cantidad de catalizador presente, y nivel final deseado de cloro en el catalizador:

5

Se prefiere emplear velocidades de adición de cloro relativamente grandes, para reducir el tiempo durante el cual se ha de añadir cloro para obtener el grado deseado de contenido de cloro en el catalizador; un intervalo preferido de proporciones es de 100 a 1000 ppm en peso, calculado sobre la alimentación hidrocarbonada al procedimiento de reformación.

10

Generalmente se deseará llevar el nivel medio de cloro en el catalizador hasta las proximidades del que tenía el mismo catalizador cuando estaba nuevo, es decir, preferiblemente hasta un valor comprendido entre 0,2% en peso por debajo y 0,25% en peso por encima del contenido de cloro en el catalizador nuevo, siendo generalmente el más eficaz el extremo superior del intervalo; esto significa que, según el tipo de catalizador empleado, los contenidos medios deseables en el catalizador estarán generalmente comprendidos entre 0,2 y 1,1% en peso.

15

20

Puede haber vapor de agua presente durante todo o parte del tratamiento de cloración, y también durante el resto de la operación de reformación.

25

Se puede efectuar la operación de reformación de tal forma que no se añada intencionadamente cloro al catalizador más que durante el tratamiento de cloración; sin embargo, también se puede añadir cloro continua o intermitentemente después de haber terminado la cloración propia-

30

345728



mente dicha. Por ejemplo, frecuentemente se añaden, todo a lo largo de las operaciones usuales de reformación, de 1 a 5 ppm, o incluso hasta aproximadamente 10 ppm en peso de cloro, calculado sobre la alimentación hidrocarbonada, empleándose estas últimas cantidades grandes cuando hay agua presente en demasiada cantidad, lo que reduce considerablemente el grado de cloración efectuado por tal adición de cloro; En el grado de adición de cloro especificado para la operación de cloración del presente procedimiento se excluye todo cloro que pudiera haber sido ya añadido, pero se incluye todo el cloro que se esté introduciendo en ese momento desde cualquier fuente, y este tratamiento con cloro es tal que excede en magnitud a cualquier otro tratamiento con cloro que pueda ser efectuado regularmente.

Aunque la operación de cloración es una operación necesaria en el procedimiento de la invención, es insuficiente por si misma para restaurar las propiedades del catalizador. Por tanto, está precedida por un tratamiento de oxidación, efectuado después de haberse interrumpido la operación de reformación por corte de la introducción de alimentación hidrocarbonada, en el transcurso del cual tratamiento se queman los depósitos carbonosos del catalizador. Primeramente, el (los) reactor(es) aún calientes (por ejemplo a más de 370°C) pueden ser purgados con nitrógeno o algún otro gas inerte, para reducir la concentración de hidrocarburo e hidrógeno existente en ellos, y también, con toda la frecuencia que pueda ser necesaria, para reducir la temperatura, la cual, sin embargo, no debe ser reducida a menos de aproximadamente 370°C, para mayor ventaja. Por otra parte, siempre que haya aún una cantidad sustancial de car-



5 bono sobre el catalizador, la temperatura no debe ser ele-
 vada por encima de 450°C, preferiblemente, ya que de lo con-
 trario pueden ser afectadas perjudicialmente las caracteris-
 ticas físicas del soporte tal catalizador. El tratamiento
 oxidante del catalizador puede ser efectuado introduciendo
 en el lecho catalítico caliente un gas inerte que contenga
 solo una pequeña cantidad de oxígeno; el más económico pa-
 ra este fin es nitrógeno gaseoso que contenga aire. La tem-
 peratura media del catalizador puede ser regulada ajustan-
 10 do la cantidad de oxígeno en el gas inerte, y/o variando la
 cantidad total de gas que se hace pasar a través de él. En
 la práctica comercial, el gas que contiene oxígeno se pue-
 de hacer pasar convenientemente por el (los) reactor(es)
 de reformación mediante un compresor que durante la opera-
 15 ción normal sea usado para recircular hidrógeno gaseoso al
 procedimiento de reformación. También se prefiere recircu-
 lar el propio gas que contiene oxígeno, con adición de can-
 tidades suplementarias de oxígeno para reemplazar cualquier
 cantidad gastada en la combustión; en este caso, el gas
 20 comprenderá usualmente CO₂, originado por la combustión del
 carbono, además de oxígeno y, por ejemplo, nitrógeno. El
 contenido de oxígeno en el gas inerte será preferiblemente
 de 0,2 a 1,5% en volumen.

25 Después, el catalizador es mantenido a una tempera-
 tura media aún mayor (pero preferiblemente no mayor de 550°C
 C), en presencia de un gas que contiene cantidades aún ma-
 yores de oxígeno, preferiblemente como máximo 6%, convenien-
 temente de 1 a 2%, volumen. Ordinariamente se preferirá
 30 aumentar la concentración de oxígeno lentamente y por eta-
 pas, para mantener la temperatura del catalizador por de-

345728



bajo del máximo permisible, y para hacer una transición gradual entre la temperatura inferior (370 a 450°C) y la mayor (hasta 550°C). Después de haberse alcanzado esta temperatura mayor, se puede efectuar de nuevo un aumento por etapas de la cantidad de oxígeno en el gas (inerte) que se hace pasar continuamente por el (los reactor(es), siendo entonces convenientemente este contenido de oxígeno menor de 3% en volumen, y luego de 3 a 6%. El periodo total de tratamiento a la temperatura superior es preferiblemente de 2 a 8 horas; durante esta parte del tratamiento también puede tener lugar algo de combustión del carbono. Aunque en algunos casos puede ser suficiente o aceptable una combustión del carbono sustancial, pero incompleta, usualmente se prefiere eliminar del catalizador sustancialmente todo el carbono combustible.

Como se ha descrito antes, durante todo o parte del tratamiento oxidante global puede haber vapor de agua presente.

Se prefiere que después de haber sido mantenido el catalizador en presencia del gas que tiene mayor contenido de oxígeno, sea tratado con azufre, convenientemente en forma de un compuesto del mismo que se pueda descomponer, preferiblemente disulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno, habiéndose hallado que ello mejore sus características. Al menos parte de este contacto debe tener lugar antes de que se haya reanudado la operación del procedimiento de reformación; sin embargo, también puede ser aconsejable prolongar esta sulfuración (aunque ventajosamente en magnitud algo menor que antes) durante algún tiempo después de haberse efectuado esta reanudación, especialmente cuando se es-

345728



5 té tratando un material de alimentación que por sí mismo
 esté sustancialmente exento de azufre. Por tanto, en este
 caso coinciden parcialmente la sulfuración y la cloración;
 sin embargo, la sulfuración (con lo cual se quiere decir
 la adición intencionada de azufre, en exceso respecto al
 10 que posiblemente podría estar normalmente ya presente en
 el material de alimentación hidrocarbonado y/o en el gas
 que contiene hidrógeno empleado) se efectúa ventajosamente
 durante un periodo de tiempo más largo que la cloración
 (la cual es continuada durante 24 horas como máximo, como
 ya se ha indicado antes), y se prolonga preferiblemente du-
 rante hasta 30 días después de la reanudación del procedi-
 miento de reformación, siendo entonces cuando se puede re-
 ducir el grado de introducción de azufre, en el curso de es-
 15 te periodo.

Sin embargo, por otra parte se prefiere que no ha-
 ya demasiado azufre presente cuando se inicia el tratamien-
 to de regeneración y reactivación, ya que se ha hallado que
 ello puede interferir con la eficacia de este tratamiento;
 20 por tanto, al menos durante un periodo final del procedi-
 miento de reformación, es decir, hasta que se interrumpe la
 introducción de material de alimentación hidrocarbonado en
 el (los) reactor(es) para poder iniciar el tratamiento de
 reactivación y regeneración, se emplea preferiblemente un
 25 material de alimentación hidrocarbonado que tenga un conte-
 nido de azufre de 40 ppm en peso como máximo, ventajosamen-
 te durante los últimos 5 a 50 días de operación. Sin embar-
 go, es posible, naturalmente, que durante la totalidad de
 la operación de reformación se esté tratando un material
 30 de alimentación que tenga un contenido de azufre así de ba-

5.10.67

3 DCL



jo. Tambien puede ser ventajoso limpiar el aparato, o algunas partes de él, especialmente las situadas antes del (de los) reactor(es) propiamente dicho(s), tal como calentadores, cambiadores de calor, etc, antes de iniciar el tratamiento de regeneración y reactivación, con vistas a eliminar compuestos de azufre (FeS) que se puedan haber depositado allí.

Dado que se ha hallado que la presente regeneración y reactivación de los mejores resultados con un catalizador cuyo cloro no se haya agotado demasiado, puede ser ventajoso efectuar un tratamiento adicional con cloro, cuya magnitud exceda al tratamiento con cloro efectuado normalmente, si es que se efectua alguno, tambien durante un periodo terminal del procedimiento de reformación, es decir, hasta que se interrumpe la introducción de material de alimentación hidrocarbonado; por tanto, este tratamiento adicional coincide en parte con el tratamiento de material de alimentación que tiene poco azufre, si se efectua tal cosa, pero preferiblemente dura menos tiempo, es decir, durante las últimas 30 a 60 horas antes de esta interrupción.

Aunque para cualquiera de las etapas de tratamiento con cloro antes descritas se puede usar cloro gaseoso, se prefiere emplear un compuesto que contenga cloro, preferiblemente líquido bajo condiciones normales el cual, por exposición a las condiciones de reacción del procedimiento de reformación, sea descompuesto formando cloruro de hidrógeno. De esta manera se puede medir con más exactitud el cloro que va al procedimiento. Los compuestos que contienen cloro que son especialmente adecuados para este fin son los hidrocarburos $C_1 - C_3$ clorados, tales como tricloroetileno y dicloruro de etileno.

345728

13 OCT. 1967



La invención se aclarará más por referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

5 Un catalizador comercial para reformación, que comprendía platino sobre un soporte de alúmina, y que contenía 0,9 % en peso de Cl cuando estaba nuevo, había quedado desactivado tras uso prolongado en la reformación de una nafta hidrotratada que tenía un intervalo de ebullición de 90 a 165° C y comprendía 28 % en peso de naftenos y 12 % en peso de aromáticos; se habían tratado aproximadamente 19.300 litros de alimentación por kg de catalizador. La desactivación del catalizador era tal que la temperatura media del catalizador necesaria para producir un producto líquido que tuviera un índice de octano Research (sin plomo) igual a 92 se había elevado desde 481° C a aproximadamente 503° C, y el rendimiento de producto líquido desbutanizado se había reducido desde aproximadamente 83 % hasta aproximadamente 73 % en peso, calculado sobre el material de alimentación hidrocarbonado.

15 Durante la experiencia en cuestión, la velocidad espacial horaria de líquido fué 1,5 volúmenes de alimentación por volumen de catalizador por hora, y la presión de salida del reactor fué 28 kg/cm² manom.

25 Para asegurar que el catalizador no tuviese un contenido de cloro mas bien bajo al principio de la etapa de regeneración/reactivación propiamente dicha, durante las últimas 52 horas de la experiencia de reformación se introdujo una cantidad total de 0,1 % en peso (calculado sobre el catalizador) de cloro, en forma de dicloruro de etileno,



5 tras lo cual se detuvo la unidad. Subsiguientemente se hizo el vacío en la unidad, y luego se purgó con nitrógeno, tras lo cual se añadió 0,5 % en volumen de oxígeno a la corriente de nitrógeno, cuando se alcanzó una temperatura de 380° C; luego se aumentó lentamente la temperatura hasta 510° C, lo que requirió un tiempo de 2 horas. A esta misma temperatura, el contenido de oxígeno fue aumentado gradualmente a 2 % en volumen, durante un periodo de 1 hora, y mantenido a este valor durante otra hora más, tras lo cual se aumentó el oxígeno hasta, y luego fue mantenido en, 5 % en volumen, durante 1 y 2 horas respectivamente. Por tanto, el periodo total durante el cual se mantuvo el catalizador en contacto con un gas que contenía más oxígeno que el gas inicialmente empleado (0,5 %) fue igual a 5 horas.

15 Luego se volvió a hacer una purga con nitrógeno, y se hizo el vacío en la unidad y luego fue puesta a presión con hidrógeno, hasta 7 kg/cm² manom., siendo la temperatura 370° C; se inyectó 0,2 % en peso de azufre (calculado sobre el catalizador) en forma de sulfuro de hidrógeno, elevando gradualmente la temperatura hasta 400° C. Bajo estas condiciones, que fueron algo diferentes de las empleadas normalmente, se reanudó la operación de reformación, por introducción de la misma nafta que antes. Aún se inyectó al principio algo de H₂S, y más adelante se disolvió algo de azufre suplementario en la alimentación hidrocarbonada, hasta 20 días después de haberse reanudado la operación del procedimiento de reformación. Junto con la alimentación de nafta, se introdujo cloro durante 6 horas en cantidad de aproximadamente 600 ppm en peso, calculado sobre la alimentación introducida, en forma de tricloroetileno, lo que condujo a un

345728



5 contenido medio de cloro en el catalizador igual a 0,9 %
en peso. Además, se llevaron gradualmente a la normalidad
las condiciones de funcionamiento; entonces se halló que la
temperatura media de funcionamiento requerida para obtener
10 otra vez un índice de octano igual a 92 era tan baja como
incluso 479° C, habiendo aumentado de nuevo hasta aproxima-
damente 83 % en peso el rendimiento de producto líquido des-
butanizado, de manera que la reactivación del catalizador
fue completa en ambos aspectos; su estabilidad resultó ser
15 incluso mejor que antes, ya que después de haber tratado de
nuevo aproximadamente 19.300 litros de alimentación por kg
de catalizador, la temperatura media requerida para mantener
el mismo índice de octano igual a 92 solo se había elevado
hasta 496° C, en comparación con los 503° C justamente antes
20 de la regeneración. Por otra parte, en este caso, solo se
requirió una elevación de temperatura hasta 503° C después
de haber tratado 26.300 litros de alimentación por kg de ca-
talizador; se obtuvieron resultados similares respecto al
rendimiento.

Ejemplo 2

25 Un catalizador comercial del mismo tipo que el emplea-
do en el procedimiento descrito en el ejemplo 1 fue emplea-
do para reformar una nafta que tenía gran contenido de azu-
fre, de 40 a 60 ppm en peso, a una presión de salida del
reactor igual a 29 kg/cm² manom., y con una velocidad espa-
cial volumétrica igual a 1,8. Para asegurar bajo contenido
de azufre, así como alto contenido de cloro, en el cataliza-
dor al principio del método de regeneración/reactivación, du-
30 rante los 28 últimos días de la experiencia de reformación

345728

13 OCT



se empleo una nafta que tenía características similares que la original, pero cuyo contenido de azufre solo era de 20 a 30 ppm en peso, y durante las últimas 57 horas de esta experiencia se introdujo además una cantidad total de 0,15% en peso, calculado sobre el catalizador, de cloro en forma de tricloroetileno, tras lo cual se detuvo la unidad, se hizo el vacío, se purgó con nitrógeno y se enfrió; después la unidad fué sometida en parte a un lavado con agua a presión, para eliminar cualquier FeS que pudiera estar aún presente. Luego se sometió el catalizador a un tratamiento de oxidación, y la unidad fué preparada para renovar la introducción de alimentación de nafta, de forma sustancialmente similar a la descrita en el ejemplo 1, inyectando azufre en forma de disulfuro de carbono. Dado que, como se ha indicado antes, la alimentación normal tenía gran contenido de azufre, no se inyectó azufre suplementario después de haberse reanudado la operación de reformación; por otra parte, durante las 6 primeras horas de operación se inyectó cloro en forma de tricloroetileno, en cantidad de aproximadamente 600 ppm, calculado sobre la alimentación hidrocarbonada, siendo el contenido medio de cloro en el catalizador 1,0% en peso al final de este periodo.

La temperatura media para obtener un índice de octano Research (sin plomo) igual a 90, que antes de la regeneración/reactivación se había elevado hasta 508°C, fué reducida de esta forma hasta 486°C; el rendimiento de producto desbutanizado fué aumentado de nuevo desde 77,5 en peso, calculado sobre el material de alimentación hidrocarbonado, hasta 82,5 en peso, todo ello bajo las mismas condiciones de operación que antes de la regeneración.



13 OCT 1967

EJEMPLO 3

5 Se empleó un catalizador comercial para reformación del tipo empleado según los ejemplos 1 y 2, para reformar una nafta que hervía entre 88 y 148°C, y que contenía 20% en peso de naftenos, 10% en peso de aromáticos y 30 ppm en peso de azufre, a una presión de salida del reactor igual a 28 kg/cm² manom., y a una velocidad espacial volumétrica igual a 1,2. El catalizador se desactivó en tal medida que para obtener un índice de octano Research (sin plomo) igual a 96 se requería una temperatura media de 518°C, en comparación con 498°C cuando el catalizador estaba nuevo, bajo las mismas condiciones de operación.

15 En este caso no se añadió cloro en el último periodo antes de la regeneración/reactivación; la detención de la unidad, vacío, purga y enfriamiento, tratamiento oxidante y con azufre, se efectuaron de forma sustancialmente similar a la del ejemplo 1. Después se reanudó la operación de reformación, inyectando aproximadamente 500 ppm en peso de cloro, calculado sobre la alimentación hidrocarbonada, durante 6 horas, al final del cual periodo el contenido medio de cloro en el catalizador era 0,9% en peso. La temperatura media requerida para obtener un índice de octano igual a 96 había descendido de nuevo a 497°C, es decir, incluso mejor que con el catalizador nuevo; después de tratar 25 3.500 litros de alimentación por kg de catalizador, esta temperatura era aún tan baja como 505°C.

30 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 6 de Octubre de 1.966, con el número 66.14074, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

345728



N O T A

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

10 1ª.- Procedimiento para regenerar y reactivar cata-
lizadores desactivados del grupo del platino, que están so-
bre un soporte, sometiéndoles a cloración y oxidación, ca-
racterizado porque después de interrumpir el procedimiento
de reformación, se eliminan del catalizador los depósitos
15 carbonosos, tratando el catalizador a temperatura elevada
con un gas que contiene oxígeno, y manteniéndole después a
una temperatura media del catalizador aún más alta, en pre-
sencia de un gas que tiene mayor contenido de oxígeno, tras
lo cual el catalizador es clorado por tratamiento con clo-
ro, en magnitud que excede al tratamiento con cloro que se
20 efectúa normalmente, si es que se efectúa, durante la ope-
ración del procedimiento de reformación, por primera vez
como máximo 24 horas después de haberse reanudado la ope-
ración del procedimiento de reformación.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque dicho tratamiento con cloro dura durante
las primeras 4 a 8 horas después de haberse reanudado la
operación del procedimiento de reformación.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
caracterizado porque la proporción de adición de cloro en
dicho tratamiento con cloro es de 100 a 1.000 ppm en peso,
calculada sobre la alimentación hidrocarbonada al procedi-



miento de reformación.

5 4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el contenido medio de cloro en el catalizador, al final de dicho tratamiento con cloro, está comprendido entre 0,2% en peso menos y 0,2% en peso más que el del catalizador nuevo.

10 5º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque durante dicho tratamiento a temperatura elevada la temperatura media del catalizador es de 370 a 450°C.

6º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque durante dicho tratamiento a temperatura elevada, el contenido de oxígeno en el gas de tratamiento es de 0,2 a 1,5% en volumen.

15 7º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho gas de tratamiento comprenden aire y nitrógeno.

20 8º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha temperatura aún mayor es como máximo 550°C.

9º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho gas que tiene mayor contenido de oxígeno contiene como máximo 6% en volumen de oxígeno.

25 10º.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho mayor contenido de oxígeno está comprendido entre 1 y 2% en volumen.

30 11º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho catalizador es mantenido en presencia de dicho gas que tiene mayor con-

13 OCT 1961



tenido de oxígeno, durante de 2 a 8 horas.

5 12^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque después de haberse mantenido el catalizador en presencia de dicho gas que tiene mayor contenido de oxígeno, es tratado con azufre, efectuándose al menos parte de dicho tratamiento antes de reanudar la operación del procedimiento de reformación.

10 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho tratamiento con azufre es prolongado durante como máximo 30 días después de haberse reanudado la operación del procedimiento de reformación.

15 14^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque el azufre está, al menos en parte, en forma de compuesto de azufre que se puede descomponer.

15^a.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho compuesto de azufre que se puede descomponer es disulfuro de carbono.

20 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho compuesto de azufre que se puede descomponer es sulfuro de hidrógeno.

25 17^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque durante un periodo final del procedimiento de reformación, se emplea un material de alimentación hidrocarbonado que tiene un contenido de azufre no mayor de 40 ppm en peso.

30 18^a.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho material de alimentación hidrocarbonado se emplea durante los últimos 5 a 50 días, antes de interrumpir el procedimiento de reformación.

345728



19^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque al menos durante un periodo terminal del procedimiento de reformación, el catalizador es tratado en cloro en magnitud que excede al tratamiento con cloro que se efectúa normalmente, si es que se efectúa, durante la operación del procedimiento de reformación.

20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque dicho tratamiento con cloro dura durante las últimas 30 a 60 horas antes de interrumpir el procedimiento de reformación.

21^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque dicho cloro está en forma de un compuesto de cloro que se puede descomponer.

22^a.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque dicho compuesto es un hidrocarburo clorado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono por molécula.

23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque dicho catalizador comprende platino.

24^a.- Procedimiento para convertir catalíticamente materiales hidrocarbonados, caracterizado porque se emplea un catalizador que ha sido regenerado y reactivado mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.

25^a.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque dicha conversión es reformación catalítica.

26^a.- Procedimiento para regenerar y reactivar catalizadores desactivados del grupo del platino.

345728



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

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

Madrid, 13 OCT 1968
P.A.

Alberto de Ezkura
[Handwritten signature]

345728