

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	B-01 C-10
SUBCLASE	J G

P-43.422

Case 1284

374111



## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América.

por: " UN METODO DE REGENERAR EL CATALIZADOR DESACTIVADO,  
EN UN PROCESO DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS" (Clase  
Internacional B01j, C10g)



La presente invención se refiere a un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado por coque, que contiene un componente del grupo del platino y azufre, Hasta ahora ha sido extremadamente difícil regenerar este tipo de catalizador por cualquiera de las técnicas convencionales para quemar el coque del catalizador. Se ha encontrado ahora un método para regenerar este tipo de catalizador, que asegura la recuperación de sustancialmente todas sus posibilidades iniciales de conversión de hidrocarburos. La idea de este método fué facilitada por el reconocimiento de que los efectos perjudiciales que se han encontrado hasta ahora comúnmente, son causados fundamentalmente por la presencia simultánea de azufre y oxígeno a altas temperaturas, y por una reacción de aglomeración que afecta a los cristallitos de platino altamente dispersadas contenidas en el catalizador. Se ha establecido que la alta dispersión de estos cristallitos es una condición esencial para que un catalizador sea altamente activo, y que esta reacción de aglomeración destruye de modo permanente la actividad, convirtiendo los cristallitos dispersos en cristallitos mucho mayores, que tienen un área superficial disponible mucho menor. Por consiguiente, para el método de regeneración de la presente invención, es esencial no dejar nunca que se pongan en contacto simultáneamente azufre y oxígeno con el catalizador que está siendo regenerado. Además, esta limitación crítica se exige, no sólo durante la operación de combustión del coque del método, sino también durante las operaciones subsiguientes de reducción y sulfuración del mismo, con el fin de producir un cata-



lizador regenerado de calidad consistentemente elevada.

Los compuestos catalíticos que contienen al menos un metal del grupo del platino han alcanzado una extensa utilidad comercial y una aceptación en industrias tales como la industria petroquímica, industria farmacéutica, industria de los detergentes, numerosas áreas de la industria del petróleo, etc. Estas industrias comerciales emplean compuestos catalíticos que contienen metal del grupo del platino para acelerar una multitud de reacciones que implican la conversión de hidrocarburos, incluyendo la hidrogenación, deshidrociclación, alcoholación, craqueado hidrogenante, polimerización, isomerización, deshidrogenación, oxidación, etc. Por ejemplo, en un procedimiento usado ampliamente en la industria del petróleo para mejorar las características de octanaje de los materiales del intervalo de ebullición de las gasolinas, procedimiento denominado comúnmente reformación, se utiliza típicamente un compuesto catalítico que contiene un metal del grupo del platino, para favorecer las reacciones que mejoran el octanaje, tales como la deshidrociclación de parafinas, la deshidrogenación de naftenos, etc. Otro ejemplo es la isomerización hidrogenante de pentano y hexanos para formar isómeros altamente ramificados, sobre catalizadores que contienen metales del grupo del platino. Otro ejemplo más es la conversión de benceno en ciclohexano de alta pureza, sobre un catalizador de este tipo.

Independientemente de la industria y/o de la reacción implicada, es esencial, para su aceptación comercial, que el catalizador particular empleado muestre una capacidad prolongada para la realización de la función a



que se destina, así como un alto grado de actividad. Durante un largo período de tiempo se había aceptado en la técnica en general que el azufre y los compuestos que contienen azufre era venenos para los catalizadores con metales del grupo del platino, y el contacto entre estos materiales y el catalizador tenía que evitarse a toda costa. De acuerdo con estas ideas, fueron construídas grandes instalaciones de tratamiento, y hoy día están en funcionamiento con el fin de eliminar, entre otras cosas, estos al parecer perjudiciales compuestos de azufre de los materiales de alimentación de hidrocarburos empleados en los procedimientos de conversión de hidrocarburos que utilizan este catalizador. Recientemente, sin embargo, se acumula una evidencia cada vez mayor de que el azufre y/o los compuestos de azufre no son tan perjudiciales como se suponía originalmente. Y, lo que es más sorprendente, en algunos casos pueden ser realmente beneficiosos para el funcionamiento de este procedimiento. Un ejemplo es una operación de reformación a baja presión, en la que recientemente se ha descubierto que la presencia de proporciones controladas de sulfuro de hidrógeno puede ser empleada para conseguir una reducción sustancial en la velocidad de deposición de sustancias carbonosas, con el aumento correspondiente en la estabilidad del procedimiento. De modo similar, en procedimiento de craqueado hidrogenante en que se emplea este tipo de catalizador, hay alguna evidencia que apoya la hipótesis de que el azufre no es perjudicial para un catalizador de metal de platino utilizado en el mismo. Por consiguiente, en muchos de estos procedimientos se añade ahora azufre deliberadamente, o es in-

374111



yectado en la zona anexa de conversión de hidrocarburos,  
 por varias razones diversas, tales como ventajas en el ren-  
 dimiento, supresión o disminución de la formación de car-  
 bono, control de la reacción durante las operaciones da:  
 5 puesta en marcha, favorecimiento de las reacciones desea-  
 das, etc. Independientemente de por qué está presente el  
 azufre, o de cuales son los efectos concretos del azufre,  
 o de qué reacciones están implicadas en el procedimiento,  
 es evidente que después de períodos prolongados de empleo,  
 10 el catalizador que contiene un metal del grupo del plati-  
 no empleado de esta manera se desactiva inevitablemente,  
 perdiendo así su capacidad de cumplir su función deseada.

Esta desactivación de los compuestos catalítici-  
 cos que contienen un metal del grupo del platino emplea-  
 dos en servicio con azufre es rara vez repentina, y en la  
 15 mayoría de los casos tiene lugar a través de una disminu-  
 ción de actividad. En general, la desactivación de un ca-  
 talizador puede ser el resultado de una combinación cual-  
 quiera de varios efectos adversos. Estos efectos pueden,  
 20 a su vez, proceder de sustancias que son peculiares del  
 catalizador particular, o que determinan una alteración  
 en el estado físico de los componentes del catalizador,  
 o que causan una pérdida de estos componentes. La desacti-  
 vación del catalizador puede deberse también a la deposi-  
 25 ción de impurezas, que generalmente tapan los puntos cata-  
 líticamente activos, protegiéndolos así del contacto con  
 el material que está siendo tratado. En general, la causa  
 principal de desactivación en los procedimientos de con-  
 versión de hidrocarburos en que se emplea un catalizador  
 de metal de platino, es la deposición de coque y otros  
 30 materiales carbonosos sobre la superficie del catalizador.

13.1.70

374111



No inesperadamente, en los procedimientos de conversi3n de hidrocarburos en que se emplea azufre como reactivo adicional, o como aditivo, o reaccionante, se desactivan de modo similar: es decir, la deposici3n de material carbonoso, Sin embargo, a pesar de las caracteristicas similares de desactivaci3n, los problemas de reactivaci3n que se encuentran cuando ha sido empleado azufre difieren notablemente del caso de la reactivaci3n convencional, porque el azufre tiende a acumularse tanto en sobre el catalizador como en el equipo metlico de la instalaci3n, y ambos pueden ser, como es sabido, fuentes sustanciales de azufre durante la operaci3n subsiguiente de regeneraci3n del catalizador.

La idea b1sica de la presente invenci3n tuvo su origen en una investigaci3n de los problemas asociados con la regeneraci3n de estos catalizadores desactivados por coque, que contienen azufre y un metal del grupo del platino. Hasta ahora, el tratamiento con oxigeno de estos catalizadores carbonizados no ha tenido 3xito en el restablecimiento del grado deseado de actividad. Se ha comprobado ahora que la raz3n de ello es que el tratamiento de oxidaci3n inicia un tipo diferente de mecanismo de desactivaci3n, que causa la aglomeraci3n de los cristalitas de metal de platino altamente dispersados, y una disminuci3n de actividad claramente irreversible. Y se cree que esta reacci3n de desactivaci3n por aglomeraci3n es iniciada por esta presencia simult1nea de azufre y oxigeno a alta temperatura en el medio ambiente que contienen el catalizador, Por consiguiente, se ha comprobado que primero es necesario separar sustancialmente todo el azufre del



catalizador antes de quemar cantidad alguna de coque del catalizador. Juntamente con esta operación, se ha comprobado que es esencial efectuar operaciones subsiguientes de reducción y sulfuración sobre este catalizador, de tal modo que se evite también en estas operaciones la presencia simultánea de azufre y oxígeno.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para regenerar un catalizador desactivado por coque, que contiene un componente del grupo del platino y un componente de azufre, método que restituye sustancialmente su actividad inicial. Un objeto consecuente del anterior es proporcionar un procedimiento de regeneración que evita el desactivar estos catalizadores que contienen azufre por una reacción de aglomeración del metal del grupo de platino.

Por consiguiente, la presente invención proporciona, en un procedimiento de conversión de hidrocarburos en el que un material de alimentación hidrocarbonado e hidrógeno son puestos en contacto simultáneamente con un catalizador que contiene un componente del grupo del platino y un componente de azufre en condiciones de conversión de hidrocarburos, y en el que se depositan materiales carbonosos sobre el catalizador, lo que determina su desactivación, un método de regenerar el catalizador desactivado, que comprende las operaciones de: (a) interrumpir el contacto del material de alimentación hidrocarbonado con el catalizador; (b) reducir el contenido de azufre de dicho catalizador a menos de aproximadamente 0,02% en peso poniendo en contacto el catalizador, sin que medie ningún tratamiento, con una corriente de hidrógeno sustancial

374111



mente exento de azufre y exento de agua; (c) separar una parte sustancial de dichos materiales carbonosos tratando con oxígeno el catalizador sustancialmente exento de azufre; (d) purgar oxígeno libre del catalizador tratado; (e) reducir el componente del grupo del platino del catalizador poniendo en contacto el catalizador tratado con una corriente de hidrógeno sustancialmente exenta de azufre y de agua; y (f) incorporar azufre en dicho catalizador en una cantidad de desde aproximadamente 0,05% en peso, hasta aproximadamente 0'50% en peso, poniendo en contacto el catalizador reducido y tratado resultante con un gas de sulfuración exento de oxígeno que consta esencialmente de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.

Los aspectos específicos de la presente invención se refieren a los detalles acerca de los catalizadores que pueden ser sometidos a la misma, las condiciones que se emplean preferiblemente en cada una de sus operaciones, la mecánica de cada una de sus operaciones, etc.

La presente invención comprende un procedimiento de regeneración para un catalizador que contiene un componente del grupo del platino. Aunque el procedimiento de regeneración de la presente invención se dirige específicamente al empleo de un compuesto que contiene platino, se pretende incluir otros metales del grupo del platino tales como paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. En general, la cantidad de componente metálico en el compuesto del catalizador es pequeña comparada con las cantidades de los demás componentes combinados con él. Por ejemplo, el platino y/o paladio, u otros metales del grupo del platino, comprenden en general desde aproximada-

374111



mente 0'01% a aproximadamente 3'0% en peso del catalizador total, calculado en una base elemental, y usualmente desde aproximadamente 0'1% a aproximadamente 2'0% en peso.

5 Cualquiera que sea el componente metálico, generalmente forma un compuesto con un óxido inorgánico altamente refractario, tal como la alúmina, sílice, óxido de circonio, magnesia, óxido de boro, óxido de torio, óxido de titanio, óxido de estroncio, etc. y mezclas de  
10 dos o más, incluyendo sílice-alúmina, alúmina-óxido de boro, sílice-alúmina-óxido de circonio, etc. Se entiende que estos óxidos inorgánicos refractarios pueden ser fabricados por cualquier método adecuado, incluyendo métodos de fabricación separados, sucesivos, o de coprecipitación, o pueden ser sustancias naturales, tales como  
15 arcillas, o tierras que pueden ser purificadas o no, o activadas, con un tratamiento especial. El óxido inorgánico refractario preferido comprende la alúmina, bien en mezcla con cualquiera de los óxidos refractarios antes  
20 citados, o como único componente del material refractario de soporte. En la presente Memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, la expresión "alúmina" se emplea para indicar óxido de aluminio poroso en todos los estados de oxidación y en todos los estados de hidratación, así como el hidróxido de aluminio. La alúmina puede ser natural o preparada sintéticamente, y puede ser del tipo cristalino o de gel. Cualquiera que sea el tipo de alúmina empleado, puede ser activada antes de su empleo por uno o más tratamientos, que incluyen el secado,  
25 calcinación, tratamiento con vapor de agua, etc. Puede  
30



estar en una forma conocida como alúmina activada, alúmina activada comercial, alúmina porosa, gel de alúmina, etc.

5 Un catalizador al que es particularmente aplicable el procedimiento de regeneración de la presente invención contiene también, preferiblemente, halógeno combinado. Este halógeno combinado puede ser, o bien flúor, cloro, yodo o bromo, o sus mezclas. De ellos se prefieren el flúor y el cloro. El halógeno puede ser añadido al material de soporte calcinado de cualquier manera adecuada, y o bien antes o después de la adición del componente metálico catalíticamente activo. El halógeno puede ser añadido en forma de disolución acuosa, de un ácido, tal como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, etc. Otra fuente satisfactoria de halógeno son las sales volátiles, tales como el fluoruro de amonio, cloruro de amonio, etc. Al menos una parte del halógeno puede estar formando un compuesto con la alúmina durante la impregnación de esta última con el componente del grupo del platino; por ejemplo, por utilización de una disolución de cloruro de hidrógeno y ácido cloroplataínico. En cualquier caso, el halógeno es mezclado de tal manera que se obtenga un compuesto final que contiene de aproximadamente 0'1% a aproximadamente 1'5%, y preferiblemente de aproximadamente 0'4% a aproximadamente 1'0% en peso de halógeno, calculado en una base elemental.

El componente del grupo del platino puede ser incorporado, en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada; por ejemplo, por impregnación o coprecipitación con un compuesto apropiado del grupo del platino,



tal como el ácido cloroplatínico, hidróxido de platino, cloruro de paladio, etc. El platino es el componente preferido.

5 Como se ha indicado anteriormente, todos los catalizadores sometidos al método de regeneración de la presente invención contienen azufre. Normalmente, el catalizador toma el azufre en el curso de un procedimiento de conversión de hidrocarburos en el que un material de alimentación de hidrocarburos, que contiene aditivo de azufre, e hidrógeno, son puestos en contacto con el catalizador en condiciones de conversión de hidrocarburos. En un caso de interés particular, este azufre se acumula sobre el catalizador durante una operación de reformación, en la que un material de alimentación hidrocarbonado, que en general es un destilado de gasolina o una fracción del mismo, un aditivo de azufre, e hidrógeno, son introducidos en una zona de reformación que contiene un catalizador del tipo antes descrito en la Memoria. Este procedimiento, por su excepcional estabilidad, es efectuado a una baja presión en el intervalo de aproximadamente 3'4 a aproximadamente 24 atms. manométricas, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 430° a aproximadamente 595°C, a una velocidad espacial de aproximadamente 0'5 a aproximadamente 15'0, y a una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 0'5 a aproximadamente 20 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo. Y el azufre es añadido como tal, o en forma de cualquier compuesto que contiene azufre que produce sulfuro de hidrógeno en las condiciones de reformación. Además, una parte de este azufre es incorporado preferiblemente en el



catalizador por medio de un procedimiento de pretratamiento de sulfuración, tal como el explicado en la Patente de los EE.UU. N° 3.296.119. En cualquier caso el azufre puede estar presente en combinación química con otros elementos del compuesto (por ejemplo sulfuro de platino) o puede ser adsorbido o químicamente adsorbido sobre la superficie del compuesto. Lo más probable es que ambos modos de adquisición del azufre sean activados durante un procedimiento típico de conversión de hidrocarburos. El azufre está generalmente presente en una proporción de desde aproximadamente 0'05% a aproximadamente 2'0% en peso, o más.

Un elemento adicional que completa el catalizador que es sometido al procedimiento de regeneración de la presente invención son los depósitos carbonosos o de coque desactivadores, que se han acumulado sobre el catalizador por reacciones secundarias de condensación y polimerización, en el curso del procedimiento de la conversión de hidrocarburos:

Una característica esencial de la presente invención es la separación de azufre antes de la eliminación de ninguno de los depósitos carbonosos. Esto es efectuado interrumpiendo primero la introducción del material de alimentación en la zona que contiene el catalizador. Sin permitir que el catalizador desactivado se ponga en contacto con oxígeno, es introducida después en la zona que contiene el catalizador una corriente de hidrógeno exento de azufre y de agua, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 430° a aproximadamente 595°C, a una presión en el intervalo de desde 3'4 a 24 atm.

374111



manométricas, o superior, y a un caudal suficiente para mantener una circulación regular y uniforme del hidrógeno a través de la zona; típicamente, los mejores resultados se obtienen al caudal de hidrógeno empleado durante el procedimiento de conversión. Este contacto de la corriente de hidrógeno con el catalizador es continuado durante un período de tiempo suficiente para reducir el contenido de azufre del catalizador a una cantidad inferior a aproximadamente 0'02% en peso.

10                   Dentro de los límites de un procedimiento de reformación en que se emplea una corriente de recirculación de hidrógeno, la anterior operación de separación de azufre es efectuada preferiblemente sobre el catalizador sin separarlo del dispositivo de reacción. Este tratamiento con hidrógeno es efectuado convenientemente deteniendo el paso de material de alimentación al dispositivo de reacción, y haciendo pasar la corriente de hidrógeno de recirculación sobre uno o más depuradores, compuestos de sodio de alta área superficial, tamices moleculares, alúmina, gel de sílice, etc., diseñados para eliminar el azufre y el agua de la corriente de hidrógeno. El hidrógeno resultante, sustancialmente exento de azufre y de agua, puede ser utilizado después como agente de desorción de azufre. De esta manera puede ser utilizada una corriente de hidrógeno recirculada continuamente para llevar a cabo la separación de azufre.

20  
25  
30                   Después de la operación de la separación de azufre, el catalizador sustancialmente exento de azufre resultante es sometido después a cualquiera de los procedimientos convencionales de combustión del coque de la

374111



técnica anterior. Preferiblemente, éste consiste en pur-  
gar primero el hidrógeno del medio ambiente catalítico,  
bien por desplazamiento con un gas inerte, o disminuyen-  
do la presión del medio ambiente que contiene el catali-  
zador hasta una fracción de una atmósfera, o por cualquier  
5 procedimiento similar, Los depósitos carbonosos son sepa-  
rados después poniendo en contacto el catalizador con  
proporciones controladas de oxígeno, obtenido de modo ade-  
cuado mezclando aire y un gas inerte, de tal manera que  
10 la temperatura del catalizador no pase de aproximadamente  
595°C. Este último requerimiento es necesario para evitar  
emigraciones o transformaciones perjudiciales del metal  
del grupo del platino. La concentración de oxígeno en el  
gas de tratamiento es ajustada preferiblemente de modo  
15 que se consiga una temperatura de combustión en el inter-  
valo de aproximadamente 370° a aproximadamente 595°C, y  
que se consiga una eliminación de carbono sustancialmente  
completa. Este procedimiento puede ser realizado a cual-  
quier presión que se desee, pero en general se prefiere  
20 la atmosférica. El tiempo de contacto es generalmente des-  
de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas, o más,  
según el grado de carbonización del catalizador.

Después de la operación de oxidación, es ne-  
cesario someter al catalizador a una operación de reduc-  
25 ción, para reducir cualquier porción del componente del  
grupo del platino del catalizador que pueda haber sido  
oxidado. Por tanto, el medio ambiente que contiene el ca-  
talizador ha de ser purgado primero de todo el oxígeno li-  
bre pro los métodos previamente indicados anteriormente  
30 en relación con la separación de hidrógeno de la zona que

17 EN



5 contiene el catalizador. Esta operación de reducción es  
efectuada después poniendo en contacto el catalizador tra-  
tado con oxígeno con una corriente de hidrógeno que está  
exento de azufre y de agua. Este hidrógeno puede ser hi-  
drógeno puro de proceso directo, o puede ser hidrógeno de  
recirculación que ha sido depurado adecuadamente hasta  
una concentración baja de agua haciendo pasar el efluen-  
te gaseoso de la zona que contiene el catalizador sobre  
sodio de elevada área superficial, alúminosilicatos, alú-  
mina, gel de sílice, resinas de cambio de iones, etc. La  
10 temperatura empleada en esta operación se encuentra en el  
intervalo de aproximadamente 480° a aproximadamente 595°C,  
y preferiblemente de aproximadamente 510°C a aproximada-  
mente 565°C. Esta reducción puede ser efectuada a cual-  
quier presión adecuada, pero en general es más convenien-  
te realizarla a presión atmosférica. El tiempo de contac-  
to del hidrógeno con el compuesto del catalizador varía en  
función de la concentración de oxígeno combinado con el  
componente del grupo del platino; pero en general es de  
al menos una hora.

20 Después de la operación de reducción, el cata-  
lizador reducido resultante es sometido preferiblemente  
a una operación de sulfuración, con el fin de restituir  
los efectos beneficiosos, antes descritos, del azufre. Es  
to es llevado a cabo poniendo en contacto el compuesto re-  
ducido con una mezcla gaseosa exenta de oxígeno, que con-  
sta esencialmente de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, Se  
25 pueden emplear otros gases distintos del hidrógeno como  
diluyentes para el sulfuro de hidrógeno, tal como el ni-  
trógeno u otros gases inertes; pero usualmente se obtie-  
nen los mejores resultados cuando se emplea hidrógeno exen-  
30



to de oxígeno. Además, es admisible que pueda emplearse un compuesto reducible que contiene azufre, tal como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, compuestos heterociclicos de azufre, etc., para suministrar el sulfuro de hidrógeno necesario; pero por razones de conveniencia en general se prefiere emplear directamente sulfuro de hidrógeno. En cualquier caso, la concentración de sulfuro de hidrógeno en el diluyente ha de ser controlada cuidadosamente, para asegurar la deposición de la cantidad necesaria de azufre, y su distribución uniforme en todo el lecho de catalizador. Por consiguiente, esta concentración ha de estar en el intervalo de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 2 moles de sulfuro de hidrógeno por 100 moles de hidrógeno.

La operación de sulfuración puede ser efectuada a cualquier temperatura adecuada, pero en general se prefiere realizarla a sustancialmente la misma temperatura a la que es efectuada la operación de reducción, es decir, de aproximadamente 480° a aproximadamente 595°C. De igual modo, puede emplearse cualquier presión adecuada en la realización de esta operación; pero en general se prefiere la presión atmosférica. Además, el tiempo de contacto del gas de sulfuración, juntamente con la temperatura y la presión, son ajustados con el fin de formar un compuesto de desde aproximadamente 0'05% a aproximadamente 0'50% en peso de azufre con el compuesto catalítico reducido. Además, generalmente se prefiere, a bajas temperaturas de sulfuración, seleccionar la proporción exacta de azufre que ha de ser mezclado, en función del contenido del metal del grupo del platino, con el fin de que la relación molar de azufre a platino sea de aproximadamente uno.

1 TENE



Después de la operación de sulfuración, el catalizador es hecho volver a funcionar en el procedimiento de conversión de hidrocarburos de que se trate, y se comprueba que ha recuperado toda su actividad inicial, y que no ha sufrido ninguna desactivación estructural permanente.

El ejemplo siguiente se da para ilustrar más el método de regeneración de la presente invención, y para indicar las ventajas obtenibles por medio de su utilización. Se entiende que el ejemplo se da con el único fin de servir, de ilustración.

#### EJEMPLO

Una nafta pesada directa de Kuwait desulfurada, con un punto inicial de ebullición de 80°C, un punto final de ebullición de 173°C, un contenido de azufre de menos de 1 ppm, un contenido de nitrógeno de menos de 5 ppm, y un contenido de agua de 1 ppm,, es introducida en una zona de reformación que contiene un catalizador que comprende alúmina, 0'75% en peso de platino, 0'90% en peso de cloruro, y 0'1% en peso de azufre combinado. El catalizador es fabricado según las indicaciones de la Patente de los EE.UU. N° 3.296.119.

La zona de reformación es hecha trabajar a una presión manométrica de 10'4 atm., a una velocidad espacial horaria de líquido de 1'5, una relación de moles de hidrógeno a moles de hidrocarburo de 7'5, y la temperatura inicial del dispositivo de reacción es de 521°C.

374111



ATENCIÓN

El esquema de flujo es, esencialmente: hacer pasar el material de alimentación, con un gas rico en hidrógeno, en contacto con el catalizador de reformación, extraer una corriente de efluente, enfriarla, y hacerla entrar en una zona de separación. En la zona de separación, un gas rico en hidrógeno se separa de un producto líquido, y al menos una parte de esta fase gaseosa es recirculada, por medios compresores, a la zona de reformación, para suministrarle el hidrógeno necesario. La fase líquida de la zona de separación es extraída y llevada a una zona desbutanizadora, en la que es extraído como cabeza un producto de cola ligero de  $C_1$  a  $C_4$ , y es recuperado un material de  $C_5 +$  en forma de producto de alto octanaje. Antes de arrancar la instalación es secada hasta 10 ppm. en volumen de agua en el gas de recirculación, haciendo circular hidrógeno a través de la instalación y un desecador de tamices moleculares, a 27'2 atm. manométricas.

Al material de alimentación se añade terc-butilmercaptano para mantener el sulfuro de hidrógeno total que entra en la zona de reformación, tanto del material de alimentación como del gas de hidrógeno de recirculación, a 1500 ppm. de azufre, con respecto al peso de material de alimentación.

La temperatura del dispositivo de reacción es ajustada durante todo el experimento, para mantener la corriente de producto desbutanizado obtenida en un índice de octano neto F-1 de 100.

El procedimiento es mantenido durante un período de tiempo prolongado, y la desactivación es muy lenta. En el momento en que el catalizador ha tratado aproximada-

374111



mente 418 litros de material de alimentación por kilogra-  
mo de catalizador, la respuesta del índice de octano-tem-  
peratura del catalizador, juntamente con la disminución  
de la producción de  $C_5+$ , indica que es necesario regene-  
5 rar el catalizador. En este momento se interrumpe la in-  
troducción de material de alimentación, y se emplea un  
depurador de elevada área superficial para purificar la  
corriente de hidrógeno de recirculación, para que sea re-  
circulado a la zona de reformación hidrógeno esencialmen-  
10 te exento de azufre. Esta recirculación de hidrógeno exen-  
to de azufre continúa a una temperatura de aproximadamen-  
te  $540^{\circ}C$ , hasta que la concentración de azufre en el gas  
de hidrógeno que va al depurador ha disminuido a menos de  
aproximadamente 5 ppm. en volumen de sulfuro de hidrógeno.  
15 Después se detiene el tratamiento con hidrógeno del cata-  
lizador, y un análisis de una muestra del catalizador mues-  
tra que contiene menos de aproximadamente 0.01% en peso  
de azufre.

La zona de reformación es purgada después con  
20 nitrógeno, y se introduce una proporción controlada de  
aire exento de azufre en el nitrógeno que circula, en tal  
proporción que el catalizador durante el período de com-  
bustión del coque, permanece a una temperatura de  $510^{\circ}C$ .  
Este tratamiento es continuado durante aproximadamente  
25 8 horas.

El oxígeno libre es purgado después del siste-  
ma con nitrógeno, y éste es eliminado después por despla-  
zamiento con hidrógeno. La corriente de hidrógeno es hecha  
pasar a través de un depurador de sodio de elevada área  
30 superficial, y el hidrógeno resultante, exento de azufre



y de agua, es hecho circular a través del lecho de catalizador a una temperatura de aproximadamente 540°C, hasta que el platino es sustancialmente reducido.

5 El compuesto catalítico reducido es puesto en contacto después con una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, en la que el sulfuro de hidrógeno está presente en una proporción molar de aproximadamente 1 mol por 100 moles de hidrógeno. Esta operación es efectuada a una temperatura de 510°C y presión atmosférica, y durante un período de tiempo que realice la incorporación de aproximadamente 0'1% en peso de azufre en el compuesto catalítico.

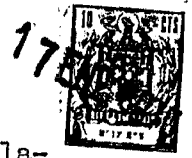
15 El compuesto resultante es devuelto después a su funcionamiento en la reformación, y se comprueba que tiene sustancialmente la misma actividad, selectividad y estabilidad que la carga fresca original de catalizador.

20

- REIVINDICACIONES -

25 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:

30 1.- Un método de regenerar el catalizador desactivado, en un proceso de conversión de hidrocarburos en el que una materia prima de carga de hidrocarburos e hidrógeno son puestos simultáneamente en contacto con un



catalizador que contiene un componente del grupo del pla-  
 tino y un componente de azufre, en condiciones de conver-  
 sión de hidrocarburos, y en el que son depositados mate-  
 riales carbonosos sobre el catalizador, dando lugar a la  
 5 desactivación del mismo, cuyo método comprende las opera-  
 ciones de: (a) interrumpir el contacto de la materia pri-  
 ma de carga de hidrocarburos con el catalizador; (b) re-  
 ducir el contenido de azufre de dicho catalizador a menos  
 del 0,02% en peso, aproximadamente, poniendo en contacto  
 10 el catalizador, sin que medie ningún tratamiento, con una  
 corriente de hidrógeno sustancialmente libre de azufre y  
 libre de agua; (c) retirar una porción sustancial de di-  
 chos materiales carbonosos tratando el catalizador sustan-  
 cialmente libre de azufre con oxígeno; (d) purgar oxígeno  
 15 libre del catalizador tratado; (e) reducir el componente  
 del grupo del platino del catalizador, poniéndolo en con-  
 tacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente libre  
 de azufre y libre de agua; y (f) incorporar azufre a di-  
 cho catalizador, en una cantidad de 0,05 a 0,5%, aproxi-  
 20 madamente, poniendo en contacto el catalizador resultan-  
 te, reducido y tratado, con un gas de sulfuración libre  
 de oxígeno, que consiste esencialmente en hidrógeno y sul-  
 furo de hidrógeno.

2.- Un método según la reivindicación 1, carac-  
 25 terizado además porque es purgado hidrógeno del cataliza-  
 dor a continuación de la operación (b) y antes del trata-  
 miento de oxígeno de la operación (c).

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2,  
 en el cual dicho componente del grupo de platino consti-  
 30 tuye del 0,01 al 3,0% en peso, aproximadamente, de dicho

374111



catalizador.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual dicho catalizador es un compuesto de alúmina, platino, halógeno y azufre.

5 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual dicho componente de azufre constituye, aproximadamente, del 0,05 al 2,0%, en peso, de dicho catalizador.

10 6.- Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho proceso de conversión de hidrocarburos consiste en reформación y dicha materia prima de carga de hidrocarburos hierve dentro del intervalo de la gasolina.:

15 7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque la operación (b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 430° y 595°C, aproximadamente, y a una presión comprendida entre 3,4 a 24 atmósferas manométricas.

20 8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque la operación (c) se lleva a cabo por tratamiento del catalizador con un gas inerte que contiene una cantidad de oxígeno que es ajustada de tal manera que la temperatura del catalizador durante dicho tratamiento está comprendida entre 370 y 595°C.

25 9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque la operación (e) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 480° y 595°C, aproximadamente.

30 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado además porque la opera-

374111

17 EN 

5 ción (f) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 480 y 595°C, aproximadamente, por medio de un gas de sulfuración que contiene una cantidad de azufre equivalente a 1,1 - 2 moles, aproximadamente, de sulfuro de hidrógeno por 100 moles de hidrógeno.

10 11.- Un método según la reivindicación 10, caracterizado además porque la temperatura, presión y tiempo de contacto de la operación (f) son ajustados para combinar de 0,05 a 0,5%, en peso, aproximadamente, de azufre con el catalizador.

12.- Un método de regenerar el catalizador desactivado, en un proceso de conversión de hidrocarburos.

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

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

Madrid, 17 ENE 1970

P.A.

Alberto de   
Por Poder

374111

15.1.70  
MJP/.-