

P.- 46.094

Case 1341

SECCION TECNICA

COMUNICACION

CLAS. C10

SUBCLASE G

384550

Memoria descriptiva

- 4 NOV 1973



384559

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 PARA REGENERAR UN CATALIZADOR DE CONVER  
SION DE HIDROCARBUROS DESACTIVADO"

(Clase Internacional C10g)



El objeto de la presente invención es un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado por cok que comprende una combinación de un componente del grupo del platino, un componente de renio, un componente de halógeno y un componente de azufre con un material soporte de alúmina, en el que el catalizador contiene el componente del grupo del platino y el componente de renio en cantidades suficientes para dar por resultado una relación atómica de metal del grupo del platino a metal renio que sea mayor de 1:1 y en el que el catalizador ha sido desactivado por la deposición de materiales carbonosos sobre el mismo durante un período previo de contacto con un material de carga hidrocarburado en condiciones de conversión de hidrocarburos. En esencia, la presente invención proporciona una secuencia específica de etapas que implican eliminación del azufre, combustión del carbono, tratamiento con oxígeno y reducción del catalizador, las cuales etapas están diseñadas de tal manera que dan por resultado un catalizador regenerado que posee características de actividad, selectividad y estabilidad que son equivalentes a las observadas con el catalizador nuevo, no desactivado.

Composiciones que poseen una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de cracking se utilizan ampliamente hoy en día como catalizadores en muchas industrias, tales como la industria del petróleo y la industria petroquímica, para acelerar un amplio espectro de reacciones de conversión de hidrocarburos. Generalmente, la función de cracking se cree que está



asociada con un material que actúa como ácido del tipo de los óxidos refractarios porosos adsorbentes, el cual se utiliza típicamente como soporte o base para un componente de metal pesado tal como uno o más de los metales o compuestos de metales de los Grupos V al VIII - de la Tabla Periódica, al que se atribuye generalmente la función de hidrogenación-deshidrogenación.

Estas composiciones catalíticas se utilizan para acelerar una gran diversidad de reacciones de conversión de hidrocarburos tales como hidrocracking, isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, desulfuración, ciclación, alcoholación, polimerización, cracking, hidroisomerización. etc. En muchos casos, las aplicaciones comerciales de estos catalizadores son en procedimientos en los que están teniendo lugar simultáneamente más de una de estas reacciones. Un ejemplo de este último tipo de procedimiento es el reformado, en el que una corriente de alimentación hidrocarbonada que contiene parafinas y naftenos se somete a condiciones que promueven la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, la isomerización de parafinas y naftenos, el hidrocracking de naftenos y parafinas y reacciones similares, para producir una corriente de producto de alto índice de octano y rica en aromáticos. Otro ejemplo es un procedimiento de hidrocracking en el que se utilizan catalizadores de este tipo para efectuar la hidrogenación y el cracking selectivos de materiales insaturados de alto peso molecular, el hidrocracking selectivo de materiales de alto peso molecular, y otras reacciones similares, para producir una corrien-

31.10.70

- 3 -

384559

POOR  
QUALITY



te de salida más valiosa que hierve, generalmente a -  
temperatura más baja. Todavía otro ejemplo es un pro-  
cedimiento de isomerización en el que una fracción hi-  
drocarburada que es relativamente rica en componentes  
5 parafínicos de cadena recta se pone en contacto con un  
catalizador de función doble para producir una corrien-  
te de salida rica en compuestos isoparafínicos.

Cualquiera que sea la reacción implicada p...  
el procedimiento particular implicado, es de una im-  
10 portancia crítica el hecho de que el catalizador de...  
función doble no sólo exhibe la capacidad para llevar...  
a cabo inicialmente las funciones especificadas, sino  
también que posee la capacidad para llevarlas a cabo  
satisfactoriamente durante períodos prolongados de tiem-  
15 po. Los términos analíticos utilizados en la técnica  
para determinar con qué grado de bondad un catalizador  
particular lleva a cabo sus funciones deseadas en un  
ambiente de reacción de hidrocarburos particular son -  
actividad, selectividad, y estabilidad. Y para los fi-  
20 nes de su estudio en esta memoria, dichos términos se  
definen convenientemente para un material de carga da-  
do como sigue: (1) la actividad es una medida de la -  
aptitud del catalizador para convertir las sustancias  
reaccionantes hidrocarburadas en productos a un nivel  
25 de severidad especificado, donde nivel de severidad -  
significa las condiciones utilizadas --esto es, la tem-  
peratura, presión, tiempo de contacto, y presencia de  
diluyentes tales como H<sub>2</sub>; (2) la selectividad hace re-  
ferencia al porcentaje en peso<sup>o</sup> en volumen de las sus-  
30 tancias reaccionantes que se convierte en el producto



y/o productos deseados; (3) la estabilidad se refiere -  
a la velocidad de cambio con el tiempo de los parámetros  
de actividad y selectividad --correspondiendo, evidente-  
mente, la velocidad menor a un catalizador más estable.  
5 En un procedimiento de reformado, por ejemplo, la acti-  
vidad hace referencia comúnmente a la cantidad de con-  
versión que tiene lugar para un material de carga dado  
a un nivel de severidad especificado y se mide típica-  
mente por el índice de octano de la corriente de produc-  
10 to  $C_5^+$ ; la selectividad hace referencia a la cantidad -  
de rendimiento en  $C_5^+$  que se obtiene al nivel de seve-  
ridad particular; y la estabilidad se hace corresponder  
típicamente a la velocidad de cambio con el tiempo de  
la actividad, medida por el índice de octano del producto  
15  $C_5^+$ , y de la selectividad, medida por el rendimiento en  
 $C_5^+$ . En realidad, la última afirmación no es estricta--  
mente correcta porque generalmente un procedimiento con-  
tinuo de reformado se lleva a cabo para obtener un pro-  
ducto  $C_5^+$  de índice de octano constante, ajustándose --  
20 continuamente el nivel de severidad para alcanzar este  
resultado; y, por otra parte, el nivel de severidad se  
hace variar usualmente para este procedimiento ajustando  
la temperatura de conversión en la zona de reacción de  
tal manera que, de hecho, la velocidad de cambio de la  
25 actividad encuentra respuesta en la velocidad de cambio  
de la temperatura de conversión, y los cambios en este  
último parámetro se toman usualmente como indicativos  
de actividad y estabilidad.

30 Como es bien sabido por los expertos en la -  
técnica, la causa principal de la desactivación o ines-



5     tabilidad observada de estos catalizadores de función  
doble, cuando se utilizan en un procedimiento de con-  
versión de hidrocarburos, está asociada con la forma-  
ción de cok o materiales carbonosos sobre la superfi-  
cie del catalizador durante el curso de la reacción.  
10    Más específicamente, las condiciones utilizadas en es-  
tos procedimientos de conversión de hidrocarburos dan  
por resultado típicamente la formación de material car-  
bonáceo pesado, negro, sólido o semisólido que se depo-  
sita sobre la superficie del catalizador y reduce gra-  
dualmente su actividad aislando sus puntos activos de  
las sustancias reaccionantes. Recientemente, se ha de-  
sarrollado una nueva composición catalítica de función  
15    doble que posee características mejoradas de actividad,  
selectividad y estabilidad cuando se emplea en un pro-  
cedimiento para la conversión de hidrocarburos del tipo  
que ha utilizado hasta ahora composiciones catalíticas  
de función doble tal como procedimientos para isomeri-  
zación, deshidrogenación, hidrogenación, alcoholación,  
20    transalcoholación, desalcoholación, ciclación, deshi-  
drociclación, cracking, hidrocracking, reformado, y -  
procedimientos análogos. En particular, se ha determina-  
do que una combinación de un componente del grupo del  
platino, un componente de renio, y un componente de ha-  
lógeno con un material soporte de alúmina hace posible  
25    que se mejore notablemente el comportamiento del proce-  
dimiento de conversión de hidrocarburos que utilizan -  
catalizadores de función doble. Por ejemplo, se ha demos-  
trado que las características de comportamiento global  
30    de un procedimiento de reformado pueden mejorarse nota-



blemente por el uso de esta composición catalítica recientemente desarrollada. De modo no inesperado, la desactivación de este catalizador de conversión de hidrocarburos de función doble recientemente desarrollado se produce de una manera muy semejante a la de cualquier otro catalizador de conversión de hidrocarburos que tengan un componente de metal platino cuando se emplea en el servicio de conversión de hidrocarburos. De acuerdo con ello, el modo principal de desactivación de este catalizador recientemente desarrollado es la deposición de cok, hidrocarburos volátiles, y otro material carbonáceo sobre la superficie del catalizador, que eventualmente cubre los puntos catalíticamente activos del catalizador, aislándolos así de las sustancias reaccionantes o bloqueando el acceso de las sustancias reaccionantes a dichos puntos. Estos depósitos son causa de una pérdida gradual de actividad y selectividad del catalizador, y de una pérdida gradual de su capacidad para llevar a cabo su función deseada. Dependiendo más o menos de los requisitos de comportamiento impuestos al procedimiento que utiliza el catalizador, en algún momento en el tiempo el catalizador llega a estar tan obstruido con materiales carbonáceos que debe ser regenerado o desechado. Hasta ahora, se ha encontrado una dificultad sustancial en la regeneración de este catalizador de conversión de hidrocarburos recientemente desarrollado. Más específicamente, se ha determinado que la aplicación de técnicas de regeneración convencionales, las cuales se han llevado a cabo desde hace largo tiempo en la técnica de regeneración de catalizadores -

31.10.70

- 7 - 384559



de conversión de hidrocarburos de función doble, no ha  
dado resultados satisfactorios en lo que se refiere a  
restablecer las características iniciales de actividad,  
selectividad, y estabilidad del catalizador. Típicamen-  
5 te, los intentos de regeneración de este catalizador -  
por un procedimiento convencional de combustión del -  
carbono con un gas que contiene oxígeno han dado por -  
resultado un catalizador regenerado que tiene una acti-  
vidad extremadamente baja para la conversión de hidro-  
10 carburos, y que contiene una cantidad notablemente re-  
ducida de halógeno. Los intentos de restablecer el nivel  
inicial de halógeno contenido en el catalizador por pro-  
cedimientos bien conocidos de ajuste de la proporción  
de halógeno en el catalizador regenerado han sido uni-  
15 formemente insatisfactorios. Cuando el catalizador de-  
sactivado contiene también un componente de azufre, se  
ha determinado que este problema de regeneración se ve  
notablemente aumentado y complicado. Más específicamen-  
te, cuando este catalizador recientemente desarrollado  
20 ha estado expuesto a contacto con azufre o compuestos -  
que contienen azufre, bien sea debido a presulfuración  
o a la presencia de azufre en el material de carga, o  
por causa del empleo de un aditivo sulfurado, la res-  
puesta del catalizador resultante que contiene azufre -  
25 a un procedimiento de regeneración convencional por --  
combustión del carbono es totalmente negativa, y el --  
catalizador queda, por tanto, desactivado con carácter  
permanente. En otros términos, este catalizador es ex-  
traordinariamente sensible al procedimiento utilizado -  
30 para la regeneración aún cuando no contenga azufre, y



cuando está presente azufre, el ya difícil problema de regeneración aumenta en orden de magnitud. Estas consideraciones acerca del problema de regeneración ocasionado por el azufre no deben interpretarse como alegación de que la presencia de azufre en el material de carga da lugar a un modo de desactivación del catalizador que es independiente del modo de deposición de carbono previamente explicado; totalmente al contrario, la presencia de azufre en el material de carga puede ser, en algunos casos, muy beneficiosa. Como resultado de investigaciones a este respecto, parece ser que el efecto desfavorable del azufre está asociado fundamentalmente con la producción durante la regeneración de óxidos de azufre que son retenidos preferentemente por el catalizador. Parece ser que estos óxidos de azufre ocupan puntos sobre el material soporte de alúmina ocupados normalmente por el componente de halógeno, reduciendo así sustancialmente la capacidad de retención de halógeno del soporte de alúmina. Al lado de esta observación, se ha determinado que la presencia de la cantidad adecuada del componente de halógeno en el catalizador en cuestión es una condición esencial para que éste posea propiedades catalíticas excelentes, y cantidades relativamente pequeñas de azufre (p. ej. 0,1% en peso) pueden tener un efecto muy drástico sobre la capacidad de retención de halógeno del material soporte de alúmina, con la consiguiente desactivación del catalizador.

El problema al que se orienta la presente invención es, de acuerdo con ello, la regeneración de un

31.10.70



5 catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado por cok que comprende una combinación de un componente del grupo del platino, un componente de renio, un componente de halógeno, y un componente de azufre con un material soporte de alúmina.

10 Partiendo de la base del reconocimiento de la extraordinaria sensibilidad de este catalizador a la presencia de azufre u óxidos de azufre durante el curso del procedimiento de regeneración, se ha descrito previamente que un método particularmente ventajoso de regeneración implicaba la eliminación sustancialmente completa del azufre de este catalizador antes de la combustión de cualquier cantidad de carbono que pudiera estar presente en el mismo, unida al control cuidadoso de las corrientes gaseosas utilizadas en las diversas etapas del método de regeneración para excluir de aquél el azufre o los óxidos de azufre. Se ha comprobado ahora que un parámetro importante que gobierna la efectividad de este método de regeneración previamente descrito implica la relación atómica de metal del grupo del platino a renio contenido en el catalizador. Más exactamente, se ha determinado que se obtienen resultados particularmente ventajosos con el método de regeneración descrito en la solicitud de patente anteriormente presentada cuando el catalizador contiene, sobre una base atómica, más cantidad de metal del grupo del platino que de metal renio. Esto es, que el método de regeneración previamente descrito da resultados particularmente ventajosos cuando la relación atómica de metal del grupo del platino a renio contenido

15  
20  
25  
30



en el catalizador es mayor de 1:1. Las razones de la -  
respuesta particularmente satisfactoria de este catali-  
zador de alta relación al presente procedimiento de -  
regeneración no son enteramente conocidas; sin embargo,  
5 se atribuyen al menos en parte al descubrimiento de -  
que los catalizadores que contienen, sobre una base -  
atómica, más cantidad de metal del grupo del platino  
que de metal renio pueden tolerar cantidades aprecia-  
blemente mayores de azufre en su medio ambiente durante  
10 el procedimiento de regeneración. Además, se ha descu-  
bierto que este catalizador de alta relación es particu-  
larmente sensible a la presencia de agua durante la -  
etapa de reducción, y que se obtienen resultados exce-  
lentes si el catalizador se seca cuidadosamente antes  
15 de esta etapa. En consecuencia, se ha encontrado un mé-  
todo de regeneración para este catalizador de alta re-  
lación que, de modo totalmente sorprendente, restablece  
prácticamente en el mismo la calidad del catalizador -  
nuevo, y las características esenciales del método son:  
20 eliminación prácticamente completa del azufre antes de  
la combustión de cualquier cantidad de carbono que pue-  
da estar presente en el catalizador, combustión del -  
carbono a una temperatura relativamente baja con una -  
cantidad relativamente pequeña de oxígeno, tratamiento  
25 con oxígeno del catalizador parcialmente regenerado a  
una temperatura relativamente alta con una cantidad re-  
lativamente mayor de oxígeno, secado cuidadoso del ca-  
talizador antes de la reducción del mismo, reducción a  
una temperatura relativamente alta, y exclusión de azu-  
30 fre o compuestos de azufre de las corrientes de gas uti-



lizadas en todas las etapas principales del procedimiento.

Es, por consiguiente, un objeto principal de la presente invención proporcionar un método conveniente, efectivo y sencillo para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos que comprende - una combinación de un componente del grupo del platino, un componente de renio, un componente de halógeno y un componente de azufre con un material soporte de álumina en el que el catalizador se ha desactivado por contacto con un material de carga hidrocarburado a una temperatura elevada y en el que el catalizador contiene el componente del grupo del platino y el componente de renio en cantidades tales que la relación atómica de metal del grupo del platino a metal renio es mayor de 1:1. Un objeto consecuencia del anterior es proporcionar una solución al problema de la regeneración de este catalizador de alta relación metálica que contiene azufre, la cual solución hace posible la producción de un catalizador regenerado que posee características de actividad, selectividad, y estabilidad que son equivalentes a las poseídas por el catalizador original. Un objeto global es extender la vida total como catalizador de estos catalizadores de platino-renio recientemente desarrollados y conseguir un empleo más eficiente y efectivo de estos catalizadores durante su vida activa.

En breve resumen, una realización de la presente invención es un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado que -



comprende una combinación de un componente del grupo -  
del platino, un componente de renio, un componente de  
halógeno y un componente de azufre con un material so-  
porte de alúmina en el que el catalizador ha sido de--  
5       sactivado por deposición de material carbonáceo sobre  
el mismo durante una etapa previa de contacto con un -  
material de carga hidrocarburado en condiciones de con-  
versión de hidrocarburos y en el que el catalizador -  
contiene el componente del grupo del platino y el com-  
10       ponente de renio en cantidades suficientes para dar -  
por resultado una relación atómica de metal del grupo  
del platino a metal renio mayor de 1:1. La primera eta-  
pa del método implica poner en contacto el catalizador  
desactivado con una corriente de hidrógeno esencialmen-  
15       te exenta de azufre a una temperatura de aproximadamen-  
te 350 a aproximadamente 500°C y a una presión de apro-  
ximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas durante  
un período que se prolonga hasta que la corriente de -  
gas de salida resultante está sustancialmente exenta -  
20       de sulfuro de hidrógeno. Después que el hidrógeno se pur-  
ga del contacto con el catalizador, se somete a contac-  
to, en la etapa siguiente, con una primera mezcla ga--  
seosa sustancialmente exenta de azufre que contiene --  
aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2% en volumen de  
25       O<sub>2</sub> a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente  
7 atmósferas y a una temperatura de aproximadamente 375  
a aproximadamente 500°C. durante un período que se pro-  
longa hasta que ya no se observa una combustión sustan-  
cial de materiales carbonáceos. En la etapa siguiente,  
30       el catalizador resultante de la última etapa se trata -

31.10.70



-4-

5 con una segunda mezcla gaseosa sustancialmente exenta de azufre que contiene aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en moles de  $O_2$  durante un período de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 500 a 550°C y a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 atmósferas. - Después de ello, se purgan el oxígeno y el agua del contacto con el catalizador resultante poniendo en contacto éste con una corriente de gas inerte sustancialmente exenta de agua durante un período de tiempo que se prolonga hasta que la corriente de gas de salida resultante contiene menos de 100 partes por millón en moles de agua. En la etapa final, el catalizador seco resultante se somete a contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente exenta de agua y de azufre a una temperatura de aproximadamente 400 a aproximadamente 600°C. durante un período de tiempo final de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas. El catalizador regenerado resultante posee características de actividad, selectividad y estabilidad equivalentes a las poseídas inicialmente por el catalizador nuevo.

10

15

20

Otros objetos y realizaciones de la presente invención abarcan ulteriores detalles acerca de los catalizadores que pueden ser regenerados de acuerdo con la misma, las condiciones y sustancias reaccionantes utilizadas en cada etapa del método de regeneración, y la mecánica asociada a cada una de dichas etapas. - Estas realizaciones y objetos se describirán más adelante en esta memoria en la descripción detallada que sigue de todas y cada una de las etapas esenciales y pre-

25

30



feridas de la presente invención.

La presente invención abarca un método de regeneración que es aplicable a un catalizador que contiene un componente del grupo del platino, un componente de renio, un componente de halógeno y un componente de azufre combinados con un material soporte de alúmina.

5 Aunque el procedimiento de regeneración está dirigido específicamente a la regeneración de una composición que contiene platino, se tiene la intención de incluir dentro de su alcance otros metales del grupo del platino tales como paladio, rodio, rutenio, osmio, e iridio.

10 El componente del grupo del platino puede estar presente en el catalizador como metal elemental o como un compuesto adecuado tal como el óxido, sulfuro, etc., aunque en general se prefiere utilizarlo en estado reducido. Generalmente, la cantidad del componente del grupo del platino presente en el catalizador final es relativamente pequeña. De acuerdo con la presente invención, el componente del grupo del platino está presente en una cantidad suficiente para dar por resultado una relación atómica de metal del grupo del platino a renio mayor de 1:1, obteniéndose los resultados óptimos a una relación de 1,5:1 a aproximadamente 10:1. Generalmente, se prefiere utilizar un catalizador que tenga una relación molar de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 5:1. El componente preferido del grupo del platino es platino o un compuesto de platino. El componente del grupo del platino puede añadirse al material soporte de alúmina de una manera adecuada, implicando el procedimiento preferido impregnación simultánea con

15

20

25

30

31.10.70

- 15 -

**384559**



el componente de renio como se explica más adelante.

Otro constituyente esencial del catalizador regenerado por el método de la presente invención es el componente de renio. Este componente puede estar presente como metal elemental o como un compuesto químico tal como el óxido, sulfuro, haluro, o en una asociación física o química con el material soporte y/o otros componentes del catalizador. Generalmente, el componente de renio se utiliza en una cantidad suficiente para dar por resultado una composición catalítica final que contiene aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de renio, calculado como metal elemental, siendo la proporción preferida de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,4% en peso. El componente de renio puede incorporarse a la composición catalítica de cualquier manera sencilla y en cualquier etapa de la preparación del catalizador. El procedimiento preferido para incorporar el componente de renio implica la impregnación del material soporte de alúmina bien sea antes, durante, o después de la adición de los otros componentes a que se ha hecho referencia en esta memoria. La solución de impregnación es generalmente una solución acuosa de una sal adecuada de renio tal como perrenato amónico, perrenato sódico, perrenato potásico, y sales análogas. No obstante, la solución de impregnación preferida es una solución acuosa de ácido perrénico. El material soporte de alúmina puede, en general, impregnarse con el componente de renio bien sea antes de, simultáneamente a, o después de la adición del componente del grupo del platino al soporte. Los resultados



5 óptimos se obtienen cuando el compuesto de renio se im-  
pregna simultáneamente al componente del grupo del pla-  
tino. De hecho, una solución de impregnación preferida  
contiene ácido cloroplatínico, cloruro de hidrógeno y  
ácido perrénico.

10 Todavía otro ingrediente esencial del presen-  
te catalizador es un componente de halógeno. Aunque -  
la forma exacta de la química de la asociación del com-  
ponente de halógeno con el soporte de alúmina no es en-  
15 teramente conocida, se acostumbra en la técnica consi-  
derar el componente de halógeno como si estuviese com-  
binado con el material soporte de alúmina o con los -  
otros ingredientes del catalizador. Este halógeno com-  
binado puede ser cloro, flúor, yodo, bromo, o mezclas -  
de los mismos. De éstos, se prefieren cloro y flúor,  
20 obteniéndose los mejores resultados con cloro. El haló-  
geno puede añadirse al material soporte de alúmina de -  
cualquier manera adecuada, bien sea durante la prepara-  
ción del soporte o antes o después de la adición de -  
los componentes de metal platino y de renio. El compo-  
nente de halógeno se combina típicamente con el mate-  
25 rial soporte de alúmina en cantidades suficientes para  
dar por resultado un catalizador final que contenga --  
aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en peso de -  
halógeno y preferiblemente aproximadamente 0,7 a apro-  
ximadamente 1,2% en peso de halógeno.

30 Como se ha indicado arriba, el catalizador que  
se regenera por el método presente contiene también un  
componente de azufre. Una porción de este componente de  
azufre puede derivarse de azufre incorporado al cataliza-



- 4 -

5       dor durante una operación de presulfuración con un com-  
puesto adecuado que contiene azufre, tal como sulfuro  
de hidrógeno. Otra fuente del azufre contenido en el ca-  
talizador es la presencia de azufre o compuestos que -  
10       contienen azufre en el material de carga que se pone en  
contacto con el presente catalizador en las condiciones  
de conversión. Incluso en las instalaciones mejor con-  
ducidas, algo de azufre puede derivarse también del -  
equipo metálico de la instalación debido a una previa  
15       exposición del mismo a sulfuro de hidrógeno. En algunos  
casos, puede inyectarse deliberadamente azufre en el -  
procedimiento de conversión de hidrocarburos que utili-  
za este catalizador, con objeto de envenenar selecti-  
vamente el mismo. Cualquiera que sea la fuente de azu-  
20       fre, el catalizador regenerado por el método de la pre-  
sente invención contendrá aproximadamente 0,01 a apro-  
ximadamente 5% en peso de azufre, y, más comúnmente, -  
aproximadamente 0,05 a 1% en peso de azufre, cuando se  
somete al método que aquí se describe.

25       El catalizador regenerado por el método des-  
crito en esta memoria contiene también un material so-  
porte de alúmina. El material de alúmina es típicamente  
un soporte poroso y adsorbente de alta superficie, que  
tiene una superficie de aproximadamente 25 a aproxima-  
30       damente 500 m<sup>2</sup>/g, o más. Materiales de alúmina adecua-  
dos son las alúminas cristalinas conocidas como gamma-,  
eta-, y theta-alúmina, dando los mejores resultados la  
gamma- o eta-alúmina. Además, en algunas realizaciones  
el material soporte de alúmina puede contener menores -  
proporciones de otros óxidos inorgánicos refractarios -



bien conocidos tales como sílice, óxido de zirconio, óxido de magnesio, etc. No obstante, el material soporte preferido está constituido esencialmente por gamma-  
o eta-alúmina; de hecho, un material soporte de alúmina especialmente preferido tiene una densidad a granel  
5 aparente de aproximadamente 0,30 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,70 g/cm<sup>3</sup>, y características de superficie tales que el diámetro medio de poro es aproximadamente de -  
20 a aproximadamente 300 Angstroms, el volumen de poros es aproximadamente 0,10 a aproximadamente 1,0 ml/g  
10 y la superficie es aproximadamente 100 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g. Un procedimiento que sirve de ejemplo para preparar un material soporte de alúmina preferido -  
que comprende partículas esféricas de diámetro relativamente pequeño se da en la parte doctrinal de la Pa-  
15 tente de EE.UU. nº 2.620.314.

Después de la impregnación de los componentes catalíticos en el material soporte de alúmina, la composición resultante se somete típicamente a una etapa  
20 de secado convencional a una temperatura de aproximadamente 93°C. a aproximadamente 316°C. durante un período de aproximadamente 2 a 24 horas. Después de ello, la -  
composición seca se calcina típicamente a una temperatura de aproximadamente 371°C. a aproximadamente 593°C.  
25 en una corriente de aire durante un período de aproximadamente 0,5 a 10 horas. Además, se llevan a cabo típicamente tratamientos convencionales de pre-reducción  
y presulfuración en la preparación de las composiciones catalíticas que se regeneran por el método de la pre-  
30 sente invención. De hecho, se prefiere incorporar apro-

31.10.70

384559



ximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5% en peso de componente de azufre en el presente catalizador por una etapa convencional de presulfuración.

En una realización preferida, el catalizador regenerado por la presente invención es una combinación de un componente de platino, un componente de cloro, un componente de renio y un componente de azufre con un material soporte de alúmina. Estos componentes están preferiblemente presentes en cantidades suficientes para dar por resultado un catalizador que contiene, sobre una base elemental y exenta de carbono, aproximadamente 0,7 a 1,2% en peso de cloro, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,4% en peso de renio, aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1% en peso de azufre y una cantidad de platino suficiente para dar por resultado una relación atómica de platino a renio de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 10:1.

Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, la utilidad principal del presente catalizador está en un procedimiento de conversión de hidrocarburos en el que se ha utilizado tradicionalmente un catalizador de conversión de hidrocarburos de función doble que tenga una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de acción ácida; por ejemplo, estos catalizadores se utilizan en un procedimiento de reformado con resultados excelentes. En un procedimiento típico de reformado, un material de carga hidrocarburado que hierve en el campo de la gasolina e hidrógeno se ponen en contacto con el catalizador del tipo descrito arriba en una zona de conversión en condiciones de reformado.



El material de carga hidrocarburado comprenderá típicamente fracciones hidrocarbурadas que contienen naftenos y parafinas que hierven dentro del campo de la gasolina. La clase preferida de material de carga incluye

5 gasolinas de destilación directa, gasolinas naturales, gasolinas sintéticas, etc. El material de carga de gasolina puede ser una gasolina de campo de ebullición -

10 total que tiene un punto de ebullición inicial de aproximadamente 10°C. a aproximadamente 66°C. y un punto de ebullición final comprendido dentro del campo de aproximadamente 163°C. a 218,3°C, o bien puede ser una fracción selectiva de aquélla que generalmente será una -

15 fracción de intervalo de ebullición más alto, denominada comúnmente nafta pesada por ejemplo, una nafta que hierve en el campo de C<sub>7</sub> a 204,4°C, constituye un excelente material de carga. En general, las condiciones -

20 utilizadas en el procedimiento de reformado son: una presión de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 70,3 kg/cm<sup>2</sup>, estando comprendida la presión preferida entre 7,0 y aproximadamente 42,2 kg/cm<sup>2</sup>, una temperatura de -

25 aproximadamente 427 a aproximadamente 593°C. y preferiblemente de aproximadamente 482 a aproximadamente 566°C. una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 moles de H<sub>2</sub> por mol

30 de hidrocarburo y preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 moles de H<sub>2</sub> por mol de hidrocarburo, y una velocidad espacial horaria del líquido (que se define como el caudal en volumen líquido equivalente por hora del material de carga hidrocarburado dividido por el volumen del lecho de partículas de catalizador)



de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 hr<sup>-1</sup>, dando los mejores resultados un valor comprendido en el campo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 hr<sup>-1</sup>.

5 Cuando los catalizadores del tipo arriba descrito se emplean en la conversión de hidrocarburos, - particularmente en el procedimiento de reformado arriba indicado, la actividad, selectividad, y estabilidad de estos catalizadores son inicialmente muy aceptables. Por ejemplo, en un procedimiento de reformado este -  
10 tipo de catalizador posee varias ventajas singulares, entre las que se cuentan un mayor rendimiento en C<sub>5</sub>+ menor velocidad de deposición de cok sobre el catalizador, mayor producción de hidrógeno, estabilidad mejorada tanto del rendimiento en C<sub>5</sub>+ como de la temperatura necesaria para conseguir octanos, y una vida excelente del catalizador antes de que se haga necesaria la regeneración. No obstante, la acumulación gradual de cok y otros depósitos carbonáceos desactivadores -  
15 sobre el catalizador reducirán eventualmente la actividad y selectividad del procedimiento a un nivel tal - que se haga deseable la regeneración. De ordinario, la regeneración se hace deseable cuando se ha formado sobre el catalizador aproximadamente 0,5 a aproximada--  
20 mente 25% en peso o más de depósitos carbonáceos.

25 Cuando la eficacia del catalizador ha disminuido hasta el punto en que se desea regenerar el mismo, la introducción del material de carga hidrocarburo en la zona de conversión que contiene el catalizador se interrumpe típicamente. Después de ello, se -  
30 lleva a cabo el método de regeneración de la presente



invención, bien sea in situ o bien descargando el catalizador de la zona de conversión y regenerándolo en una instalación independiente.

5 Debe observarse cuidadosamente que es una característica esencial del presente método de regeneración el hecho de que la composición de las corrientes gaseosas utilizadas en las diversas etapas de aquél esté cuidadosamente controlada. En particular, es una característica crítica de la presente invención que las  
10 corrientes gaseosas utilizadas durante la etapa de combustión del carbono y la etapa de tratamiento con oxígeno estén sustancialmente exentas de compuestos de azufre --particularmente, de óxidos de azufre y  $H_2S$ . Análogamente, es esencial que la corriente de hidrógeno utilizada durante la etapa de reducción esté sustancialmente exenta tanto de agua como de compuestos de azufre tales como  $H_2S$ . Es, por tanto, evidente que las corrientes gaseosas utilizadas en cada una de las etapas de la presente invención pueden ser corrientes de un solo paso o corrientes de reciclaje; con tal que en este último  
20 caso, las corrientes de reciclaje se traten por técnicas convencionales para asegurar la ausencia de estos constituyentes perjudiciales de las mismas. Por lo demás, debe observarse que las temperaturas dadas más adelante en esta memoria para cada una de las etapas se refieren a la temperatura de la corriente de gas utilizada en las mismas justamente antes de que se ponga en contacto con el catalizador, y que las composiciones de las corrientes de gas utilizadas se dan en moles %, las cuales son, por supuesto, prácticamente iguales a cuando --  
30



se expresan en % en volumen para las corrientes de gas, temperaturas y presiones utilizadas aquí.

De acuerdo con la presente invención, la -  
primera etapa del procedimiento de regeneración impli-  
ca someter el catalizador desactivado a una puesta en  
5 contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmen-  
te exenta de azufre en condiciones seleccionadas para  
eliminar el azufre del catalizador. Esta etapa de -  
eliminación de azufre se lleva a cabo preferiblemente  
10 a una temperatura relativamente alta de aproximadamen-  
te 350 a aproximadamente 600°C, obteniéndose los me-  
jores resultados a aproximadamente 450 a 550°C. Análo-  
gamente, la presión utilizada es aproximadamente 1 a  
aproximadamente 50 atmósferas, obteniéndose los mejo-  
res resultados cuando se utiliza una presión relativa-  
mente alta en conjunción con una temperatura relativa-  
mente alta. Del mismo modo, la velocidad horaria del -  
gas puede seleccionarse dentro de un campo relativamen-  
te amplio de aproximadamente 100 a 25.000 hr<sup>-1</sup>. Esta -  
20 etapa de eliminación de azufre se lleva a cabo durante  
un período que se prolonga hasta que la corriente de -  
gas de salida resultante está sustancialmente exenta  
de sulfuro de hidrógeno: esto es, hasta que contiene  
menos de aproximadamente 10 partes por millón en volu-  
men, y preferiblemente menos de 1 parte por millón en  
25 volumen. La corriente de hidrógeno utilizada en esta -  
etapa puede ser una corriente de un solo paso o una -  
corriente de recicló con tal que, en el último caso, -  
se tomen las medidas adecuadas para lavar el H<sub>2</sub>S de -  
30 la corriente de gas recirculada. Un procedimiento acep-



table de lavado implica, por ejemplo, poner en contacto la corriente de gas de salida con una solución fuertemente básica tal como una solución acuosa de una sal de metal alcalino o alcalino-térreo de un ácido débil. Un procedimiento de lavado preferido para esta etapa y las etapas subsiguientes implica un lavado con una solución de hidróxido sódico que se mantiene a un pH de aproximadamente 7 a 8. En una instalación comercial de reformado, esta operación de lavado se puede llevar a la práctica fácilmente haciendo circular una solución básica desde el separador de hidrógeno a la entrada de los medios de refrigeración del efluente con adición adecuada de solución nueva y retirada de la solución agotada para mantener el nivel de pH deseado.

Esta etapa de eliminación de azufre ha de diferenciarse netamente de la etapa convencional de eliminación de hidrocarburos volátiles que se lleva a cabo ordinariamente durante el procedimiento de parada, -- cuando el catalizador se ha desactivado y se pone fuera de servicio. Es costumbre, para catalizadores que contienen platino metálico, llevar a cabo esta etapa de eliminación de hidrocarburos volátiles con una corriente que contiene hidrógeno; no obstante, la función de esta etapa de eliminación es separar los hidrocarburos volátiles y se da por terminada cuando la corriente de gas de salida llega a estar exenta de los mismos. -- Así, esta etapa de eliminación convencional se completa de ordinario en aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 horas. En acusado contraste, la etapa de eliminación de azufre requerida por la presente invención dura hasta



- 4

que la corriente de gas de salida está sustancialmente exenta de sulfuro de hidrógeno, lo cual requiere ordinariamente un período de tiempo mucho más largo, de - aproximadamente 15 a 30 horas o más, dependiendo de las condiciones de eliminación utilizadas exactamente y de la cantidad de azufre inicialmente presente en el catalizador.

Aunque no es particularmente preferido, un modo de operación alternativo de esta etapa de eliminación de azufre implica poner en contacto una mezcla, sustancialmente exenta de azufre, de hidrógeno y material de carga con el catalizador que contiene azufre en condiciones seleccionadas para convertir hidrocarburos y para eliminar azufre. Esta etapa de contacto se lleva a cabo usualmente con lavado con gas de reciclaje, como se ha explicado anteriormente en esta memoria, - durante un período de tiempo que se prolonga hasta que la corriente de hidrógeno recuperada de esta etapa de contacto está sustancialmente exenta de sulfuro de hidrógeno; esto es, hasta que contiene menos de aproximadamente 10 partes por millón en volumen, y preferiblemente menos de 1 parte por millón en volumen.

A continuación de esta etapa de eliminación de azufre, el hidrógeno residual se purga del contacto con el catalizador resultante, bien sea por aspiración de un vacío adecuado en la zona que contiene el catalizador, o mediante purga con un gas inerte o una combinación de ambos métodos. Una vez que el hidrógeno se ha purgado del contacto con el catalizador, la etapa inmediata implica la combustión del carbono o cok



del catalizador. Esto lleva consigo someter el catalizador del que se ha eliminado el azufre a un contacto con una primera mezcla gaseosa sustancialmente exenta de azufre que comprende aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2% en moles de  $O_2$  y un gas inerte tal como nitrógeno, helio, dióxido de carbono, etc. Preferiblemente, esta primera mezcla gaseosa contiene también aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% en moles de  $H_2O$ . Las condiciones utilizadas en esta etapa son: una temperatura de aproximadamente 375 a aproximadamente 500°C, obteniéndose los mejores resultados a aproximadamente 400°C; una presión suficiente para mantener el caudal de esta primera mezcla gaseosa a través de la zona que contiene el catalizador, y preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 7 atm; y una velocidad espacial horaria del líquido (definida como el caudal en volumen de la corriente de gas por hora en condiciones normales dividido por el volumen del lecho de partículas de catalizador) de aproximadamente 100 a aproximadamente 25.000  $hr^{-1}$ . Esta etapa de combustión del carbono se lleva a cabo durante un período que se extiende hasta que ya no se observa combustión sustancial de material carbonáceo. En general, dependiendo evidentemente de la cantidad de materiales carbonáceos presentes en el catalizador, es adecuado un período de combustión del carbono de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 horas o más. Durante esta etapa de combustión, es una práctica conveniente mantener la diferencia de temperatura a través de la zona que contiene el catalizador en un valor de aproximadamente 50°C. o menos por un ajuste adecuado de

31.10.70

- 27 - 384559



la concentración de  $O_2$  en la primera mezcla gaseosa o por ajuste de las condiciones de flujo o de la temperatura de esta primera mezcla gaseosa. El propósito de esta última limitación es la prevención de "puntos calientes" de alta temperatura en el lecho de catalizador, los cuales pueden desactivar permanentemente el mismo. El final de esta etapa se puede determinar convenientemente por cierto número de caminos diferentes: uno de ellos implica controlar la cantidad de  $O_2$  contenida en la corriente de gas de salida separada del contacto con el catalizador --cuando alcanza sustancialmente el mismo valor que en la corriente de gas de entrada, la combustión es prácticamente completa; otro camino implica medir la diferencia de temperatura a través de la zona que contiene el catalizador --cuando este parámetro desciende hasta un nivel de aproximadamente  $50^{\circ}C$ , la combustión es prácticamente completa. Para un sistema de reactor múltiple, los lechos de catalizador se quemar preferiblemente en serie; y, de acuerdo con ello, es la diferencia de temperatura a través del último reactor de la serie, o la cantidad de  $O_2$  en la corriente de gas de salida de dicho último reactor lo que constituye el factor de control para los fines de estos ensayos. Se han obtenido resultados excelentes en esta etapa de combustión del carbono -- cuando la temperatura de entrada al recipiente que contiene el catalizador se mantiene a aproximadamente  $400^{\circ}C$ , y la diferencia de temperatura a través del recipiente se mantiene en un valor de aproximadamente  $30^{\circ}C$ . durante el curso de esta etapa. Además, se obtienen



resultados excelentes en este caso cuando la cantidad de  $O_2$  en esta primera mezcla gaseosa es aproximadamente de 0,6% en moles.

5 La etapa esencial inmediatamente siguiente - del método de regeneración implica tratar el catalizador resultante de la etapa de combustión del carbono con una segunda mezcla gaseosa sustancialmente exenta de azufre que comprende aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en moles de  $O_2$  y un gas inerte que es típicamente nitrógeno. Preferiblemente, esta segunda mezcla  
10 gaseosa contiene una pequeña cantidad de agua. La temperatura utilizada en esta segunda etapa se selecciona dentro del campo que va desde aproximadamente 500 a aproximadamente 550°C, obteniéndose los mejores resultados a aproximadamente 525°C. Las otras condiciones -  
15 utilizadas en esta etapa son preferiblemente las mismas que se utilizan en la etapa de combustión del carbono. La duración de esta etapa es preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas, obteniéndose usualmente resultados excelentes en aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas. La función de esta etapa de tratamiento con oxígeno es eliminar cantidades traza de materiales carbonáceos que no se quemaron durante la primera etapa y convertir los componentes metálicos del catalizador (esto es, los componentes del grupo del platino y de renio) a un estado altamente oxidado. Se obtienen resultados excelentes --  
25 aquí con una segunda mezcla gaseosa que contiene aproximadamente 5% en moles de  $O_2$  a una temperatura de aproximadamente 525°C. En general, el modo preferido -  
30



de cambio de la etapa de combustión del carbono a la -  
etapa de tratamiento con oxígeno implica un aumento gra-  
dual de la cantidad de oxígeno en la mezcla gaseosa -  
que se carga a la zona que contiene el catalizador, -  
5 aunque, en algunos casos, cuando se posee experiencia,  
esta transición puede ser relativamente brusca. Después  
que la cantidad de oxígeno se aumenta y que no se ob-  
serva una elevación sustancial de la temperatura a tra-  
vés de la zona que contiene el catalizador, puede au-  
10 mentarse la temperatura de la corriente de gas. El pro-  
pósito de esta transición gradual es evitar el desarro-  
llo de una elevación sustancial de la temperatura en  
el lecho de catalizador debido a la eliminación incom-  
pleta de material carbonáceo durante la etapa de com-  
15 bustión del carbono.

A continuación de esta etapa de tratamiento  
con oxígeno, se prefiere generalmente, pero no es esen-  
cial, ajustar el contenido de halógeno del catalizador  
resultante. Esta etapa opcional de ajuste del azufre  
20 implica someter el catalizador resultante de la etapa  
de tratamiento con oxígeno a contacto con una mezcla  
gaseosa sustancialmente exenta de azufre que comprende  
aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en moles de --  
H<sub>2</sub>O y aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,5% en -  
25 moles de un halógeno o un compuesto que contiene haló-  
geno y aire o un gas inerte tal como nitrógeno. Una --  
mezcla gaseosa preferida para uso en esta etapa compren-  
de una corriente de aire que tiene agua y HCl o un com-  
puesto que produce HCl mezclado con la misma. Aunque se  
30 puede utilizar en esta etapa un halógeno gaseoso tal -



como cloro o bromo, se obtienen los resultados óptimos en esta etapa cuando el compuesto que contiene halógeno es cloruro de hidrógeno. De hecho, un procedimiento preferido implica la inyección de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno en la corriente de aire utilizada en una cantidad suficiente para dar por resultado una mezcla gaseosa que comprende aproximadamente 1 a 30% en moles de H<sub>2</sub>O, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,5% en moles de HCl y aire. La relación molar del agua al halógeno utilizado en esta etapa es un parámetro importante. Cuando se utiliza HCl o un compuesto que produce HCl en esta etapa, se obtienen resultados satisfactorios cuando la relación molar de H<sub>2</sub>O a HCl está comprendida entre aproximadamente 20:1 y 100:1, siendo especialmente preferida una relación molar de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 60:1. La etapa de ajuste del halógeno se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 400 a aproximadamente 550°C, y a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 atm. durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, obteniéndose resultados excelentes en un período de aproximadamente 3 a 5 horas a una temperatura de aproximadamente 525°C. La velocidad espacial horaria gaseosa utilizada para esta etapa es preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000 hr<sup>-1</sup>. El propósito de esta etapa es aumentar el contenido de halógeno del catalizador y restablecerlo en un valor de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador, y preferiblemente de aproximadamente 0,7 a aproximadamen-

31.10.70

384559



te 1,2% en peso del catalizador regenerado, calculado sobre una base elemental.

Después de la etapa de tratamiento con oxígeno o de la etapa opcional de ajuste del halógeno, -  
5 el catalizador se purga seguidamente con una corriente de gas inerte sustancialmente exenta de agua para desplazar oxígeno y agua de la misma durante un período de tiempo que se puede determinar fácilmente controlando los gases de salida de la zona que contiene el catalizador para determinar cuándo están sustancialmente  
10 exentos de oxígeno y agua. Esta etapa de purga se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura relativamente alta; por ejemplo, de 500 a 600°C. Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, se ha comprobado que para este catalizador de alta relación (esto es,  
15 relación de metal del grupo del platino a renio mayor de 1:1), es esencial que el catalizador se seque cuidadosamente antes de que se lleve a cabo la etapa de reducción subsiguiente. Con objeto de conseguir esto, es esencial que esta etapa de secado se lleve a cabo -  
20 con una corriente de gas inerte sustancialmente exenta de agua durante un período que se prolonga hasta que la corriente de gas de salida resultante contiene menos de 100 partes por millón en moles de H<sub>2</sub>O. En muchos casos, es un modo de operación conveniente circular -  
25 continuamente una corriente de gas inerte a través del lecho de catalizador, secar luego la corriente de gas de salida con un medio de secado adecuado, y reciclar - después la corriente seca al lecho de catalizador.

30 Una vez completada esta etapa de purga, se



comienza la última etapa esencial de la presente invención. Ello implica poner en contacto el catalizador - purgado con una corriente de hidrógeno sustancialmente exenta de agua y exenta de azufre a una presión de -  
5 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 atm. o más y a una temperatura de aproximadamente 400 a aproximadamente 600°C, obteniéndose los mejores resultados a una temperatura de aproximadamente 500 a 550°C. En algunos  
10 casos, esta corriente de hidrógeno puede contener también un gas inerte tal como nitrógeno. Esta etapa se lleva a cabo preferiblemente durante aproximadamente - 0,5 a aproximadamente 5 horas. Es importante que la corriente de hidrógeno utilizada aquí esté sustancialmente exenta de agua, y si se emplea un reciclo continuo de las corrientes de salida, debe utilizarse un medio de secado para secar esta corriente de reciclo y  
15 asegurar que se cumple esta condición. Un modo de operación preferido para esta etapa de reducción implica llevarla a cabo en dos sub-etapas, la primera de las cuales implica una presión de hidrógeno relativamente  
20 baja de aproximadamente 0,1 a 3 atmósferas, implicando la segunda una presión de hidrógeno relativamente alta de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 atmósferas. Se entiende que estas limitaciones de presión se refieren a presión parcial de hidrógeno cuando el hidrógeno está mezclado con un gas inerte. En el caso de -  
25 que se lleve a cabo en esta etapa recirculación continua de la corriente de gas de salida, es una buena práctica realizar una operación de purga entre estos  
30 dos subetapas haciendo el vacío en el recipiente que -

31.10.70

384559



contiene el catalizador hasta un valor bajo de presión y purgando con hidrógeno de alta pureza. El propósito global de esta etapa de reducción es reducir ambos componentes metálicos esencialmente al estado elemental.

5                   A continuación de esta etapa de reducción, -  
el procedimiento de conversión de hidrocarburos en el que se utiliza el catalizador puede reanudarse cargando una vez más la corriente hidrocarburada en presencia de hidrógeno en la zona que contiene el catalizador en condiciones seleccionadas para obtener el producto o productos deseados. En el caso preferido, esto implica restablecer las condiciones de reformado en la zona que contiene el catalizador. En algunas aplicaciones, es beneficioso inyectar un halógeno o compuesto que contiene halógeno en la zona que contiene el catalizador durante esta puesta en marcha. Típicamente, este halógeno se añade en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,25% en peso referido al catalizador.

10  
15  
20                   El Ejemplo siguiente se da para ilustrar -  
adicionalmente el método de regeneración de la presente invención y para indicar un modo preferido de operación del mismo. Debe entenderse que este Ejemplo se da con el propósito exclusivo de servir de ilustración.

25  
30                   Este Ejemplo demostró el método de regeneración de la presente invención contrastando los resultados obtenidos durante el curso de un primer ciclo de operación con el catalizador nuevo no desactivado durante una vida del catalizador de 31,5 metros cúbicos.



cos de carga líquida al reactor por kilogramo de catalizador, con los resultados del segundo ciclo de operación del mismo catalizador después que se había sometido al método de regeneración de la presente invención.

5

El catalizador se fabricó utilizando partículas esféricas de 1,6 mm. de material soporte de -- gamma-alúmina preparadas por el método descrito en la Patente de EE.UU. Núm. 2.620.314. El material soporte tenía una densidad a granel aparente de aproximadamente 0,5 g/cm<sup>3</sup>, un volumen de poros de aproximadamente 0,4 g/cm<sup>3</sup> y una superficie de aproximadamente 160 m<sup>2</sup>/g. Estas partículas esféricas se impregnaron luego con -- una solución acuosa que contenía ácido cloroplático, 15 cloruro de hidrógeno y ácido perrénico en cantidades suficientes para dar por resultado un catalizador final que contenía 0,55% en peso de platino y aproximadamente 0,2% en peso de renio, calculados sobre una -- base elemental. Las esferas impregnadas se secaron luego a aproximadamente 121°C. durante aproximadamente -- 20 2 horas, y se sometieron después a un tratamiento de oxidación a alta temperatura con una corriente de aire que contenía H<sub>2</sub>O y HCl durante aproximadamente 3 horas a 524°C.

25

Después de este tratamiento de oxidación, -- las partículas de catalizador se pusieron en contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente puro a una temperatura de aproximadamente 538°C. durante aproximadamente 1 hora. Después de ello, las partículas -- 30 de catalizador se presulfuraron con una corriente de --

31.10.70

384550



gas que contenía  $H_2$  y  $H_2S$  en una relación molar de --  
aproximadamente 10:1 a una temperatura de aproximada-  
mente 538°C. Un análisis del catalizador nuevo demos-  
tró que éste contenía 0,55% en peso de platino, 0,2%  
5 en peso de renio, 0,87% en peso de cloruro, y 0,1% en  
peso de azufre. Esto corresponde a una relación atómi-  
ca de platino a renio de aproximadamente 2,64:1.

El catalizador resultante se utilizó luego -  
en una instalación de reformado para reformar una naf-  
ta del "Mid-continent" (es decir, de la región central  
10 de EE.UU.) que tenía las propiedades que se muestran -  
en la Tabla I.

TABLA I

15	<u>PROPIEDADES DE LA NAFTA DEL "MID-CONTINENT"</u>	
	Densidad API, $\rho_{API}$ a 15,6°C/Densidad a 15°C	56.0/0.7547
	Punto de ebullición Inicial, °C.	102
	5%	106
	10%	107
20	30%	115
	50%	123
	70%	139
	90%	160
	95%	171
25	Punto de Ebullición Final	188
	Azufre, partes por millón en peso	0,1
	Agua, " " " " "	7
	Nitrógeno, " " " " "	0,1
	Parafinas, % en volumen líquido	47
30	Naftenos, % " " "	46

(continuación)



Aromáticos, % en volumen líquido	7
Número de octano, Research claro	49.3

5                    Esta instalación de reformado comprendía una serie de 3 reactores que contenían lechos fijos del catalizador previamente descrito, un separador de hidrógeno, un secador del gas de recicló, una columna-desbutanizadora, un calentador de la carga, dos calentadores intercalados entre los reactores, un medio de enfriamiento del producto de salida del último reactor, y otro equipo convencional tal como bombas, compresores, y medios de control, cuyos detalles son bien conocidos por los expertos en la técnica.

10                    El esquema de flujo utilizado en esta instalación de reformado era como sigue: el material de carga y una corriente de recicló de hidrógeno se mezclaban íntimamente, se calentaban a la temperatura de conversión en el calentador de la carga y se introducían en el primer reactor; una corriente de producto saliente se retiraba del primer reactor, se recalentaba en uno de los calentadores intermedios (intercalados entre los reactores) y se introducía en el reactor intermedio; otra corriente de producto saliente se retiraba luego del reactor intermedio, se recalentaba en el otro calentador intermedio y se introducía en el reactor de cola; finalmente, otra corriente de producto saliente se retiraba del reactor de cola, se enfriaba en los medios de enfriamiento del producto de salida a una temperatura de aproximadamente 38°C. y se pa-

31.10.70

- 37 -

**384559**



saba al separador de hidrógeno, en el que una fase gaseosa rica en hidrógeno se separaba de una fase líquida rica en hidrocarburos; la fase gaseosa rica en hidrógeno se retiraba, una porción de ella se expulsaba del sistema como exceso de gas de reciclo con objeto de mantener un control de la presión, y otra porción se recomprimía y reciclaba al reactor de cabeza; y la fase líquida del separador se hacía pasar a la columna desbutanizadora en la que se obtenían por cabeza -  
 5 colas ligeras y se recuperaba como producto de fondo -  
 10 un producto reformado C<sub>5</sub>+.

La instalación de reformado se hizo operar de la manera descrita con este material de carga durante una vida del catalizador de aproximadamente -  
 15 31,5 metros cúbicos de carga líquida por kilogramo de catalizador contenido en aquélla. Las condiciones utilizadas fueron: una presión en el separador de hidrógeno de 24,8 atm, una velocidad espacial horaria del líquido basada en la cantidad total de catalizador en  
 20 los 3 reactores de 1,4 hr<sup>-1</sup>, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 6,6:1 y una temperatura media a la entrada de los reactores que se ajustaba -  
 continuamente a lo largo de la operación a fin de obtener un producto reformado C<sub>5</sub>+ que tenía un número -  
 25 de octano claro F-1 ("Research") de 96.

Hacia el final de este primer período de -  
 operación continua, la efectividad del catalizador -  
 se deterioró hasta tal punto que se hizo deseable la regeneración. De acuerdo con ello, se interrumpió la  
 30 entrada de material de carga al sistema, y se aisló

31.10.70



éste cerrando la tubería de carga, la tubería que conducía a la columna desbutanizadora, y la tubería por la que se retiraba el exceso de gas de reciclo. Después de ello, en la primera etapa del método de regeneración, se introdujo en la instalación continuamente una corriente de hidrógeno sustancialmente exenta de azufre y se hizo recircular por toda la instalación a una temperatura de aproximadamente 480°C. con retirada continua de gas neto del separador hasta que la corriente de salida retirada del último reactor contenía menos de 1 parte por millón en moles de  $H_2S$ . Se purgó luego el hidrógeno de la instalación utilizando una corriente de nitrógeno y se enfrió la instalación a una temperatura de aproximadamente 400°C. Después de ello, se cargó en el separador de hidrógeno una solución cáustica que contenía aproximadamente 3 a 3,5% en peso de hidróxido sódico y se hizo circular continuamente desde el separador de hidrógeno a la entrada de los medios de enfriamiento del producto de salida de una manera calculada para dar por resultado un contacto íntimo entre la corriente cáustica circulante y la corriente de gas de regeneración. El pH de la solución cáustica se mantuvo entre 7,5 y 8 por adición y retirada continua de álcali de este lavador.

Se quemó luego el carbono del catalizador haciendo circular continuamente una primera mezcla gaseosa que contenía  $O_2$ ,  $H_2O$  y  $N_2$  a través de la instalación a una temperatura de 400°C. hasta que no se observó combustión sustancial ulterior de carbono del catalizador. La cantidad de oxígeno contenida en la corriente



de gas de regeneración durante esta etapa se mantuvo a un nivel de 0,6% en moles. El final de esta etapa se determinó controlando la diferencia de temperatura - a lo largo del último reactor; cuando esta diferencia de temperatura fué menor de 5°C, se consideró completa esta etapa.

Después de esta etapa de combustión del carbono, la cantidad de oxígeno contenido en la corriente de gas de circulación se aumentó a aproximadamente 5% en moles mientras que se mantenía la temperatura de la corriente de gas de circulación aproximadamente a -- 400°C. Después de ello, la temperatura de esta corriente de gas de circulación se elevó a aproximadamente 525°C. y se mantuvo en este nivel durante 1 hora aproximadamente. Debe observarse que en la etapa de combustión del carbono y en esta etapa de tratamiento con oxígeno, la corriente de gas recirculado se lavaba para dejarla libre de óxidos de azufre mediante el sistema de lavado cáustico previamente descrito. A la terminación de esta etapa, se purgó del sistema por lavado la cantidad total de solución cáustica presente en el separador de hidrógeno, y se redujo la presión en el sistema hasta un valor esencialmente inferior a 1 atmósfera.

A continuación de la etapa de tratamiento con oxígeno, se aumentó la presión en la instalación con nitrógeno hasta un valor de aproximadamente 4,4 atm, y se hizo circular continuamente la corriente de nitrógeno a través de los reactores a una temperatura de aproximadamente 525°C. con los medios de enfriamiento -



del producto de salida en servicio a fin de que se reco-  
giere un condensado en el separador de hidrógeno. Este  
condensado se retiró luego del sistema. Después que la  
cantidad de condensado retirada del separador de hidró-  
5 geno se redujo a una cantidad relativamente pequeña -  
de aproximadamente  $100 \text{ cm}^3$  por hora, se insertó un se-  
cador del gas de recicló en la corriente de nitrógeno  
circulante. La circulación de la corriente de nitróge-  
no se continuó luego a una temperatura de aproximada-  
10 mente  $525^\circ\text{C}$ . con secado del gas de rediclo hasta que -  
la cantidad de agua contenida en la corriente de gas  
de salida retirada del último reactor fue menor de 100  
partes por millón en moles.

Después de esta etapa de secado, se inyectó  
15 hidrógeno en la instalación y se hizo circular a tra-  
vés de la misma a una temperatura relativamente alta -  
de  $510^\circ\text{C}$ . durante un período de aproximadamente 3 ho-  
ras. El secador de gas de recicló se utilizó durante -  
esta etapa para asegurar que la corriente de hidrógeno,  
20 cuando se introducía en el primer reactor, estaba sus-  
tancialmente exenta de agua.

Un resumen de las etapas específicas utiliza-  
das en el método de regeneración y de las principales  
condiciones utilizadas en cada etapa se da en la Tabla  
25 II.



TABLA II. RESUMEN DEL METO DE REGENERACION

Etapa Núm.	Composición de la corriente de Gas.	T, °C	P, atm.
5	1 H <sub>2</sub>	480	14,6
	2 N <sub>2</sub>	30	1,7
	3 0,6% en moles de O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O y N <sub>2</sub>	400	4,4
	4 5,0% en moles de O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O y N <sub>2</sub>	525	4,4
10	5 N <sub>2</sub> seco	"	4,4
	6 H <sub>2</sub> seco	510	7,8

Después de ello, se reanudó la operación de reformado en la instalación cargando otra vez la nafta del "Mid-continent" en condiciones de reformado. Las condiciones utilizadas con el catalizador regenerado fueron ligeramente distintas que las utilizadas con el catalizador nuevo. Fueron las siguientes: una presión en el separador de 31,6 atm. una velocidad espacial horaria del líquido de 1,7, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 5,5:1, y una temperatura media de entrada a los reactores que se seleccionaba continuamente a fin de producir un reformado C<sub>5</sub>+ que tenía un número de octano claro Research de 96.

El rendimiento medio en C<sub>5</sub>+ obtenido con el catalizador nuevo durante el primer ciclo fué aproximadamente de 84% en volumen de líquido, sobre una base de % en volumen referido a la carga, que está en contraste con el valor medio de aproximadamente 83% en volumen que se obtuvo con el catalizador regenerado. --

31.10.70



Análogamente, el rendimiento medio en hidrógeno durante el primer ciclo fue aproximadamente de 178 metros cúbicos de H<sub>2</sub> por metro cúbico de carga, lo que estaba en contraste con aproximadamente 152 metros cúbicos de H<sub>2</sub> por metro cúbico de carga, obtenido con el catalizador regenerado. Además, la estabilidad a la temperatura del catalizador nuevo fue aproximadamente de 0,385°C. por metro cúbico de carga y por kilogramo de catalizador, mientras que el valor correspondiente para el catalizador regenerado fué aproximadamente de 0,77°C. por metro cúbico y por kilogramo.

Teniendo en cuenta las diferencias en condiciones utilizadas con el catalizador nuevo y el regenerado, puede verse que el catalizador regenerado se aproxima de cerca a las características de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador nuevo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 16 de Octubre de 1.969, bajo el número 867.077, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- REIVINDICACIONES -

30  
31.10.70

Los puntos de invención, propia y nueva, -

- 43 - 384559



4 NOV 1970

que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, - son los siguientes:

5

10

15

20

25

30

1.- Un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado que comprende una combinación de un componente del grupo del platino, un componente de renio, un componente de halógeno y un componente de azufre con un material soporte de alúmina, el cual catalizador se ha desactivado por deposición de material carbonáceo sobre el mismo durante un período previo de contacto con un material de carga hidrocarburado en condiciones de conversión de hidrocarburos, y el cual catalizador contiene el componente del grupo del platino y el componente de renio en cantidades suficientes para dar por resultado una relación atómica de metal del grupo del platino a metal renio que sea mayor de 1:1, comprendiendo dicho método las etapas sucesivas de: (a) poner en contacto el catalizador desactivado con una corriente de hidrógeno sustancialmente exenta de azufre a una temperatura de aproximadamente 350 a aproximadamente 600°C. y a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas durante un período que se prolonga hasta que la corriente de gas de salida resultante está sustancialmente exenta de sulfuro de hidrógeno; (b) purgar el hidrógeno del contacto con el catalizador de la etapa (a); (c) someter el catalizador resultante de la etapa (b) a un período de contacto con una primera mezcla gaseosa sustancialmente exenta de azufre que contiene aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2%

31.10.70



5 en moles de  $O_2$  a una presión de aproximadamente 1 a -  
aproximadamente 7 atmósferas y a una temperatura de -  
aproximadamente 375 a aproximadamente 500°C. durante -  
un período que se prolonga hasta que ya no se observa  
combustión sustancial de material carbonáceo; (d) tra-  
tar el catalizador resultante de la etapa (c) con una  
segunda mezcla gaseosa sustancialmente exenta de azu-  
fre que contiene aproximadamente 0,5 a aproximadamente  
10% en moles de  $O_2$  durante un período de aproximadamen-  
10 te 0,5 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de  
aproximadamente 500 a aproximadamente 550°C. y a una -  
presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 atmós-  
feras; (e) purgar el oxígeno y el agua del contacto -  
con el catalizador de la etapa (d) poniendo en contac-  
15 to el mismo con una corriente de gas inerte sustancial-  
mente exenta de agua durante un período de tiempo que  
se prolonga hasta que la corriente gaseosa de salida  
resultante contiene menos de 100 partes por millón en  
moles de agua; y (f) someter el catalizador seco resul-  
20 tante de la etapa (e) a contacto con una corriente de  
hidrógeno sustancialmente exenta de agua y de azufre ..  
a una temperatura de aproximadamente 400 a aproximada-  
mente 600°C. durante un período final de aproximadamen-  
te 0,5 a aproximadamente 5 horas, produciéndose así -  
25 un catalizador de conversión de hidrocarburos regene-  
rado que posee características de actividad, selecti-  
vidad, y estabilidad equivalentes a las poseidas ini-  
cialmente por el catalizador nuevo.

30 2.- Un método como el definido en la Reivin-  
dicación 1, en el que el componente del grupo del pla-

31.10.70

384550

- 45 -



tino o un compuesto de platino.

3.- Un método como el definido en la Reivindicación 1 ó 3, en el que el componente de halógeno - del catalizador es cloro o un compuesto de cloro.

5 4.- Un método como el definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 en el que el material soporte de alúmina es gamma- o eta-alúmina.

10 5.- Un método como el definido en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador contiene, sobre una base elemental y exenta de - carbono, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en peso de halógeno, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de renio y aproximadamente 0,05 - a aproximadamente 1% en peso de azufre y una cantidad de metal del grupo del platino suficiente para dar -  
15 por resultado una relación atómica de metal del grupo del platino a renio de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 10:1.

20 6.- Un método como el definido en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador comprende una combinación de un componente de platino, un componente de cloruro, un componente de - renio y un componente de azufre con un material soporte de alúmina en cantidades suficientes para dar por  
25 resultado un catalizador que contiene, sobre una base elemental y exenta de carbono, aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,2% en peso de cloro, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,4% en peso de renio, aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1% en peso de azufre y  
30 una cantidad de platino suficiente para dar por resul-

31.10.70

384559



tado una relación atómica de platino a renio de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 10:1.

5 7.- Un método como el definido en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de oxígeno contenida en la primera mezcla gaseosa de la etapa (c) es aproximadamente de 0,6% en moles.

10 8.- Un método como el definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad de oxígeno contenido en la segunda mezcla gaseosa de la etapa (d) es aproximadamente de 5% en moles.

15 9.- Un método como el definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, en el que la temperatura utilizada en la etapa (c) es aproximadamente de 400°C. y en el que la temperatura utilizada en la etapa (d) es aproximadamente de 525°C.

10.- Un método como el definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en el que la temperatura utilizada en la etapa (e) es aproximadamente de 500 a aproximadamente 550°C.

20 11.- Un método como el definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10, en el que la temperatura utilizada en la etapa (f) es aproximadamente de 510°C.

25 12.- Un método como el definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa (f) se lleva a cabo en dos sub-etapas, implicando la primera una presión de hidrógeno relativamente baja de aproximadamente 0,1 a 3 atmósferas e implicando la segunda una presión de hidrógeno relativamente alta de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 atmósfe-

30

31.10.70

26 NOV 1970



13.- Un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado.

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

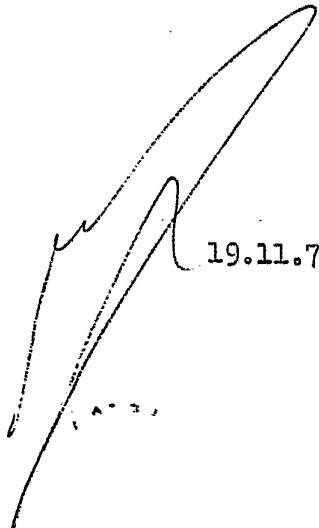
Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid. 26 NOV. 1970

P.A.

*Alberio de Madrid*  
Por Fuder,

384559



19.11.70(RTA.-