

400585



9 MAR 1972

Int. Cl.:	B 01 J, C 10 G	P.- 50.341
		Case 1296 Add.

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
<del>CLASE</del> CLASE _____

para solicitar 1er. CERTIFICADO DE ADICION ~~por xxxxxx años~~

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.

por: Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 377.223, solicitada el 6 de Marzo de 1970 por: "UN METODO PARA LA REGENERACION DE UN CATALIZADOR DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS DESACTIVADO"

(Clase Internacional C10g)

400585



La presente invención se refiere a un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado por coque, que comprende un componente del grupo del platino, un componente de renio y un componente de halógeno, combinados con un material de soporte poroso. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado que comprende una combinación de platino, renio y halógeno con un material de soporte de alúmina, catalizador que ha sido desactivado por la deposición sobre el mismo de materiales carbonosos durante un previo contacto con un material de carga de hidrocarburos a una temperatura elevada. En esencia, la presente invención proporciona una serie específica de operaciones de combustión de carbono y de tratamiento del catalizador, que tienen por objeto obtener un catalizador regenerado que tiene características de actividad, selectividad y estabilidad comparables con las observadas en el catalizador nuevo no desactivado.

Hoy día se utilizan ampliamente como catalizadores en muchas industrias compuestos que tienen una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de craqueamiento, por ejemplo en la industria del petróleo y en la petroquímica, para acelerar una amplia gama de reacciones de conversión de hidrocarburos. Generalmente, se cree que la función de craqueamiento está asociada a un material que actúa como ácido, del tipo de óxido refractario poroso y adsorbente, que típicamente se utiliza como vehículo o soporte para un componente

400585

9 MAR 1958



de metal pesado, tal como uno o más de los metales o compuestos de metales de los Grupos V a VIII del Sistema Periódico, a los que generalmente se atribuye la función de hidrogenación-deshidrogenación.

5                   Estos compuestos catalíticos se emplean para  
acelerar una amplia variedad de reacciones de conversión  
de hidrocarburos, tales como el craqueado hidrogenante,  
la isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, desulfuración,  
10                   ciclación, alcoholación, polimerización, craqueado,  
isomerización hidrogenante, etc. En muchos casos, las  
aplicaciones comerciales de estos catalizadores están en  
procedimientos en los que tienen lugar simultáneamente  
más de una de estas reacciones. Un ejemplo de este tipo  
15                   de procedimientos es el reformado, en el que una corriente  
de alimentación de hidrocarburos, que contiene parafinas  
y naftenos, es sometida a condiciones que favorecen  
la deshidrogenación de los naftenos a compuestos aromáticos,  
la deshidrociclación de las parafinas a compuestos aromáticos,  
20                   la isomerización de las parafinas y los naftenos,  
el craqueado hidrogenante de naftenos y parafinas,  
y reacciones similares, para producir una corriente  
de producto rica en compuestos aromáticos o rica en octano.  
Otro ejemplo es un procedimiento de craqueado hidrogenante  
25                   en el que se utilizan catalizadores de este tipo  
para efectuar una hidrogenación y craqueado selectivos  
de materiales no saturados de alto peso molecular, el  
craqueado hidrogenante selectivo de materiales de alto  
peso molecular, y otras reacciones similares, para obtener  
30                   una corriente de producto más valiosa, generalmente  
de inferior intervalo de ebullición. Otro ejemplo más es

400585

7 9 MAR 1972



5 un procedimiento de isomerización en el que una fracción de hidrocarburos, que es relativamente rica en componentes parafínicos de cadena recta, es puesta en contacto con un catalizador de doble función para obtener una corriente de producto rica en compuestos isoparafínicos.

10 Independientemente de la reacción o el procedimiento particular implicados, es de importancia crítica que el catalizador de doble función no sólo tenga capacidad para llevar a cabo inicialmente las funciones especificadas, sino también que tenga capacidad para re-  
15 lizarlas satisfactoriamente durante períodos de tiempo prolongados. Los términos o factores analíticos utilizados en la técnica para determinar cómo realiza un catalizador particular las funciones a las que se destina en un medio ambiente de reacción de hidrocarburos particu-  
20 lar son la actividad, selectividad y estabilidad. Y para los fines de la discusión de la presente Memoria, estos términos se definen convenientemente, para un material de carga dado, como sigue: (1) la actividad es una medida de la capacidad del catalizador para convertir reaccionantes de hidrocarburos en productos a un nivel especificado de severidad, nivel de severidad que signi-  
25 fica las condiciones empleadas, es decir la temperatura, presión, el tiempo de contacto, y la presencia de diluyentes tales como el H<sub>2</sub>; (2) la selectividad se refiere al tanto por ciento en peso o en volumen de los reactivos que son convertidos en el producto y/o productos deseados; (3) la estabilidad se refiere a la velocidad de variación de los parámetros de actividad y selectivi-  
30 dad en función del tiempo, correspondiendo evidentemente

400585

9 MAR



la velocidad más pequeña al catalizador más estable.

En un procedimiento de reformado, por ejemplo, la actividad se refiere comúnmente a la proporción de conversión que tiene lugar, para un material de carga dado, a un grado especificado de severidad, y típicamente se mide por el índice de octano de la corriente de producto de  $C_{5+}$ ; la selectividad se refiere al rendimiento de  $C_{5+}$  que se obtiene al grado particular de severidad; y la estabilidad es, típicamente, la velocidad de variación de la actividad con el tiempo, medida por el índice de octano del producto de  $C_{5+}$ , y de la selectividad, medida por la producción de  $C_{5+}$ . Realmente, la última definición no es estrictamente correcta porque, en general, un procedimiento continuo de reformado se lleva a cabo con el fin de obtener un producto de  $C_{5+}$  de índice de octano constante, siendo ajustado continuamente el grado de severidad para alcanzar este resultado; y, además, para este procedimiento, el nivel o grado de severidad es alterado usualmente ajustando la temperatura de conversión en la zona de reacción de modo que, de hecho, la velocidad de cambio de la actividad se corresponde con la velocidad de cambio o variación de la temperatura de conversión, y las variaciones en este último parámetro se consideran usualmente como una indicación de la estabilidad de la actividad.

Como es sabido por los expertos en la técnica, la causa principal de la desactivación o inestabilidad observada en estos catalizadores de doble función cuando se utilizan en una reacción de conversión de hidrocarburos, va asociada a la formación de mate-



5 riales carbonosos o coque sobre la superficie del catalizador en el transcurso de la reacción. Más específicamente, las condiciones utilizadas en estos procedimientos de conversión de hidrocarburos causan, típicamente, la formación de material carbonoso sólido o semisólido, denso y negro, que se deposita sobre la superficie del catalizador y reduce gradualmente su actividad obturando sus puntos activos y evitando su contacto con los reactivos. Recientemente se ha desarrollado un nuevo compuesto catalítico de doble función que tiene mejores características de actividad, selectividad y estabilidad cuando se emplea en un procedimiento de conversión de hidrocarburos de un tipo en el que hasta ahora se han utilizado compuestos catalíticos de doble función, tales como procedimientos de isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, alcoholación, transalcoholación, desalcoholación, ciclación, deshidrociclación, craqueado, craqueado hidrogenante, reformado, desulfuración, y procedimientos similares. Se ha determinado, en particular, que una combinación de un componente del grupo del platino, un componente de renio y un componente de halógeno, con un material de soporte poroso, permite perfeccionar sustancialmente la realización de procedimientos de conversión de hidrocarburos utilizando catalizadores de doble función. Se ha demostrado, por ejemplo, que las características de rendimiento global de un procedimiento de reformado pueden ser notablemente mejoradas empleando este compuesto catalítico desarrollado recientemente. No es inesperado el hecho de que la desactivación de este catalizador de conversión de hidrocarburos, de do-

10

15

20

25

30

400585

9 MAR



ble función, desarrollado recientemente, tenga lugar en gran parte de igual manera que cualquier otro catalizador de conversión de hidrocarburos que tiene un componente de metal de platino, cuando se emplea en la conversión de hidrocarburos. Por consiguiente, la forma fundamental de desactivación de este catalizador recientemente desarrollado es la deposición de coque, hidrocarburos volátiles y otro material carbonoso sobre la superficie del catalizador, que finalmente tapan los puntos activos catalíticamente del catalizador, impidiendo así su contacto con los reactivos, o bloqueando el acceso de los reactivos a los puntos activos. Estos depósitos causan una disminución gradual de la actividad y selectividad del catalizador, y una pérdida gradual de su capacidad para efectuar la función a que se destina. Dependiendo un poco de los requerimientos de rendimiento impuestos al procedimiento en que se utiliza el catalizador, en un momento determinado está tan obstruido con materiales carbonosos, que ha de ser, o bien regenerado o desechado. Hasta ahora, se han encontrado dificultades importantes para regenerar este catalizador de conversión de hidrocarburos recientemente desarrollado. Más específicamente, se ha determinado que la aplicación de técnicas convencionales de regeneración puestas en práctica en la técnica de la regeneración de catalizadores de doble función de conversión de hidrocarburos, no ha tenido éxito para restablecer las características iniciales de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Normalmente, la aplicación de procedimientos convencionales de combustión de carbono con gases que contienen



oxígeno dan como resultado un catalizador regenerado que  
tiene una actividad extremadamente baja y que contiene  
una proporción reducida de componente de halógeno. No  
han tenido éxito los intentos de restablecer la concen-  
5 tración inicial de halógeno contenido en el catalizador  
por procedimientos muy conocidos de ajuste del contenido  
de halógeno sobre el catalizador regenerado. Por consi-  
guiente, el problema con el que se enfrenta la presente  
invención es la regeneración de un catalizador de conver-  
10 sión de hidrocarburos desactivado que comprende una com-  
binación de un componente del grupo del platino, un com-  
ponente de renio y un componente de halógeno, con un ma-  
terial de soporte poroso, catalizador que contiene mate-  
riales carbonosos desactivadores.

15 El concepto básico de la presente invención  
fue facilitado por la observación de que los efectos per-  
judiciales que corrientemente se han encontrado hasta  
ahora en los intentos para regenerar el catalizador cita-  
do por técnicas convencionales de combustión con oxígeno,  
20 tenían su origen en la falta de apreciación de la acusa-  
da sensibilidad de este catalizador para perder el haló-  
geno combinado durante el procedimiento de regeneración,  
y la dificultad consiguiente de restablecer una distribu-  
ción uniforme del componente de halógeno en el cataliza-  
25 dor una vez que ha sido extraída del mismo una cantidad  
sustancial de halógeno. Más específicamente, se ha de-  
terminado en la invención que la presencia de la canti-  
dad apropiada de halógeno en el catalizador es una con-  
dición esencial para que tenga propiedades catalíticas su-  
30 periores, y que es extremadamente difícil restablecer una

400585



distribución uniforme de este componente de halógeno en el catalizador, una vez que ha sido extraído durante un procedimiento convencional de regeneración, por el efecto de arrastre de los gases de regeneración. Teniendo en cuenta esta susceptibilidad del catalizador a perder halógeno, la presente invención se refiere a un método de regeneración que mantiene una distribución uniforme de una alta concentración de halógeno en el catalizador durante todo el procedimiento de regeneración. Según ello, se ha encontrado ahora en la invención una serie específica de operaciones relacionadas entre sí que permite regenerar con éxito este catalizador de conversión de hidrocarburos de alto rendimiento, recientemente desarrollado, y las características esenciales del método de la invención son: un control cuidadoso de la temperatura durante todo el procedimiento de regeneración; la presencia de agua y halógeno o un compuesto que contiene halógeno en las corrientes gaseosas empleadas durante la operación de combustión del carbono, o carbón, y las operaciones de tratamiento con oxígeno; el mantenimiento del contenido de halógeno del catalizador en una concentración alta durante la totalidad del procedimiento de regeneración; y un control cuidadoso de la composición de las corrientes gaseosas empleadas en todas las operaciones, para asegurar la ausencia de constituyentes perjudiciales.

Por tanto, es un objeto principal de la presente invención proporcionar un método mejorado para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos que comprende una combinación de un componente de platino,



un componente de renio y un componente de halógeno, con un material de soporte poroso, catalizador que ha sido desactivado por contacto con un material de carga de hidrocarburos a temperaturas elevadas. Un objeto que se deriva directamente es proporcionar una solución al problema de regenerar estos catalizadores de alto rendimiento recientemente desarrollados, solución que permite una restitución sustancial de las características de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador original. Un objeto general es prolongar la vida de estos catalizadores recientemente desarrollados, y obtener un uso más eficiente y efectivo de estos catalizadores durante su vida activa. Otro objeto es proporcionar un método de regeneración que mantiene en un valor alto el contenido de halógeno del catalizador durante todo el procedimiento de regeneración.

En breve resumen, la presente invención se refiere a 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, y un componente de halógeno, con un material de soporte poroso, catalizador que ha sido desactivado por deposición sobre el mismo de materiales carbonosos durante un contacto anterior con un material de carga de hidrocarburos a temperatura elevada. La primera operación del método comprende poner en contacto el catalizador desactivado con una mezcla gaseosa que consta esencialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0% en vol. de  $O_2$ , de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 25% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente

400585



0,0005 a aproximadamente 5% en vol. de un halógeno o un compuesto que contiene halógeno, y un gas inerte a una temperatura de aproximadamente 350 a aproximadamente 500°C, durante un primer período suficiente para eliminar sustancialmente dichos materiales carbonosos. Después de esta primera operación, el catalizador resultante de la misma es sometido a un contacto con una mezcla gaseosa que consta esencialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,25% en vol. de O<sub>2</sub>, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 25% en vol. de H<sub>2</sub>O, de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 5% en vol. de un halógeno o un compuesto que contiene halógeno, y un gas inerte, durante un segundo período de aproximadamente 1 a 5 horas, a una temperatura de aproximadamente 400 a 550°C aproximadamente. Después de ello, y por medio de una corriente de gas inerte, se hace que el oxígeno y el agua dejen de estar en contacto con el catalizador resultante. En la operación final, el catalizador resultante es sometido a un contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente exenta de agua, a una temperatura de aproximadamente 370 a aproximadamente 600°C, durante un período final de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas, produciendo así un catalizador de conversión de hidrocarburos regenerado, que tiene características de actividad, selectividad y estabilidad comparables a las que tenía inicialmente el catalizador nuevo.

En resumen, una realización preferida de la presente invención es un método para regenerar un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado que comprende una combinación de un componente de platino, un

400585

- 9



componente de renio, y un componente de cloro, con un soporte de alúmina, catalizador que ha sido desactivado por deposición sobre el mismo de materiales carbonosos durante un contacto previo con un material de carga de hidrocarburos a temperatura elevada. La primera operación de esta realización preferida comprende poner en contacto el catalizador desactivado con una mezcla gaseosa que consta esencialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en vol. de  $O_2$ , de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 25% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 5% en vol. de cloro o un compuesto que contiene cloro, y un gas inerte a una temperatura de aproximadamente 350 a aproximadamente 500°C, durante un primer período de tiempo suficiente para extraer sustancialmente dichos materiales carbonosos, manteniendo al mismo tiempo al menos el contenido de cloro del catalizador en la concentración inicial. Después de esta operación, el catalizador es puesto en contacto con una mezcla gaseosa que consta esencialmente de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en vol. de  $O_2$ , de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 25% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 5% en vol. de cloro o compuesto que contiene cloro, y un gas inerte, durante un segundo período de tiempo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas, a una temperatura de aproximadamente 500 a aproximadamente 550°C. En la tercera operación, el catalizador es puesto en contacto con una mezcla gaseosa que consta esencialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 25% en vol. de  $O_2$ , aproximadamente 0,02 a aproximadamente 25% en vol. de  $H_2O$ , y aproximadamente 0,0005 a aproximada-

400585



mente 5% en vol. de cloro o un compuesto que contiene cloro, y un gas inerte, durante un tercer período de tiempo de aproximadamente 1 a 5 horas, a una temperatura de aproximadamente 500 a aproximadamente 550°C. Después, con una corriente de gas inerte, se retiran el oxígeno y el agua del contacto con el catalizador. En la operación final el catalizador es puesto en contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente exento de agua, a una temperatura de aproximadamente 370 a aproximadamente 600°C durante un período de tiempo final de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas, para producir un catalizador de conversión de hidrocarburos regenerado, que tiene características de actividad, selectividad y estabilidad comparables a las que tenía inicialmente el catalizador nuevo.

En una realización preferida más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento de regeneración, tal como se resume en la realización preferida, en el que el catalizador resultante de la tercera operación es tratado con una cuarta mezcla gaseosa que comprende de aproximadamente 1 a 30% en vol. de H<sub>2</sub>O, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,5% en vol. de cloro o compuesto que contiene cloro, y aire, durante un quinto período de aproximadamente 3 a 5 horas, a una temperatura de aproximadamente 500 a 550°C y a una presión de aproximadamente 1 a 7 atmósferas. Después, en esta realización, se retiran el oxígeno y el agua del contacto con este catalizador, y el catalizador purgado es puesto en contacto con una corriente de hidrógeno, como se ha descrito anteriormente en la realización preferida.



Otros objetos y realizaciones de la presente invención comprenden más detalles acerca de los catalizadores que pueden ser regenerados por este procedimiento, las condiciones y reactivos empleados en cada operación del método de regeneración, y los aspectos mecánicos que acompañan a cada una de las operaciones. Estas realizaciones y objetos serán expuestos en la Memoria, en la siguiente descripción detallada de cada una de las operaciones esenciales y preferidas de la presente invención.

5

10

15

20

25

30

La presente invención comprende un método de regeneración que es aplicable a un catalizador que contiene un componente del grupo del platino, un componente de renio, y un componente de halógeno combinados con un material de soporte de alúmina. Aunque el procedimiento de regeneración se dirige específicamente a la regeneración de un compuesto que contiene platino, se pretende incluir en su objeto otros metales del grupo del platino, tales como el paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. El componente del grupo del platino puede estar presente en el catalizador en forma de metal elemental o en forma de un compuesto adecuado, tal como el óxido, sulfuro, etc, aunque generalmente se prefiere utilizarlo en estado reducido. En líneas generales, la cantidad del componente metálico del grupo del platino presente en el catalizador final es pequeña, en comparación con las cantidades de los demás compuestos combinados con el mismo. Concretamente, el componente metálico del grupo del platino comprende preferiblemente de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 1,0% en peso del compuesto catalítico final, calculado como elemento. Se obtienen resultados ex-

400585



celentes cuando el catalizador contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9% en peso del metal del grupo del platino.

5 Otro constituyente esencial del catalizador regenerado por el método de la presente invención es el componente de renio. Este componente puede estar presente en forma de metal elemental, o en forma de compuesto químico, tal como el óxido, sulfuro, halogenuro, o en una asociación física o química con el material de soporte y/o  
10 otros componentes del catalizador. En general, el componente de renio es utilizado en una cantidad suficiente para que en el compuesto catalítico final haya de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de renio, calculado como metal elemental. El componente de renio,  
15 puede incorporarse en el compuesto catalítico de cualquier manera simple y en cualquier fase de la preparación del catalizador. El procedimiento preferido para incorporar el componente de renio involucra la impregnación del material de soporte bien antes o después de la adición de  
20 los demás componentes citados, o durante dicha adición. La disolución de impregnación es, en general, una disolución acuosa de una sal de renio adecuada, tal como perrenato de amonio, perrenato de sodio, perrenato de potasio, y sales similares. No obstante, la disolución de impregnación preferida es una disolución acuosa de ácido  
25 per-rénico. En general, el material de soporte de alúmina puede ser impregnado con el componente de renio bien antes o después de añadir al soporte el componente metálico del grupo del platino, o durante su adición. Sin embargo, se  
30 consiguen los mejores resultados cuando el compuesto de



renio es impregnado simultáneamente con el componente metálico del grupo del platino. De hecho, una disolución de impregnación preferida contiene ácido cloroplatínico, cloruro de hidrógeno y ácido per-rénico.

5 Otro componente del catalizador tratado por el método de la presente invención es un componente de halógeno. Aunque no se conoce enteramente la forma exacta de la naturaleza química de la asociación del componente de halógeno con el material soporte en la técnica  
10 es usual referirse al componente de halógeno como combinado con el material de soporte de alúmina o con los demás ingredientes del catalizador. Este halógeno combinado puede ser cloro, flúor, yodo, bromo, o sus mezclas. De ellos se prefieren el cloro y el flúor, obteniéndose  
15 los mejores resultados con el cloro. El halógeno puede añadirse al material de soporte de alúmina de cualquier manera adecuada, bien durante la preparación del soporte, o antes o después de la adición de los componentes del metal del grupo del platino y de renio. Típicamente,  
20 el componente de halógeno es combinado con el material de soporte de alúmina en cantidades suficientes para obtener un catalizador final que contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en peso de halógeno, y preferiblemente de aproximadamente 0,7 a aproximadamente  
25 1,2% en peso de halógeno.

Como se ha indicado anteriormente, el catalizador que es regenerado por el método de la presente invención contiene un soporte poroso preferiblemente un material de soporte de alúmina. Típicamente, el material de alúmina es un soporte poroso absorbente, de alta  
30

400585



superficie específica, superficie específica que es de  
aproximadamente 25 a aproximadamente 500 o más  $m^2$  por  
gramo. Son materiales de alúmina adecuados las alúminas  
cristalinas conocidas por gamma-, eta- y theta-alúmina,  
5 dando los mejores resultados la alúmina gamma o eta.  
Además, en algunas realizaciones, el material de soporte  
de alúmina puede contener pequeñas proporciones de  
otros óxidos inorgánicos refractarios muy conocidos,  
como sílice, magnesia, óxido de circonio, etc. No obs-  
10 tante, el material de soporte preferido consta esencial-  
mente de alúmina gamma o eta; concretamente, un material  
de soporte de alúmina especialmente preferido tiene una  
densidad aparente de aproximadamente 0,30 g/cc a aproxi-  
madamente 0,70 g/cc, y tales características de área  
15 superficial que el diámetro medio de poro es de aproxi-  
madamente 20 a aproximadamente 300 angstroms, el volumen  
de poros es de aproximadamente 0,10 a aproximadamente  
1,0 ml/g., y el área superficial es de aproximadamente  
100 a aproximadamente 500  $m^2/g$ . En los principios de  
20 la Patente de los EE.UU. Nº 2.620.314 se da un procedi-  
miento ilustrativo para preparar un material de soporte  
de alúmina preferido que comprende partículas esféricas.

Después de la impregnación de los componen-  
tes catalíticos en el material de soporte de alúmina  
25 preferido, el compuesto resultante es sometido comúnmente  
a una operación convencional de secado, a una temperatu-  
ra de aproximadamente 93,3°C a aproximadamente 315,5°C,  
durante un período de aproximadamente 1 a 24 horas. Tí-  
picamente, el compuesto seco es calcinado después a una  
30 temperatura de aproximadamente 371°C a aproximadamente



593,3°C en una corriente de aire, durante un período de aproximadamente 0,5 a 10 horas. Además, usualmente se efectúan tratamientos convencionales de pre-reducción y presulfuración en la preparación de compuestos catalíticos que son regenerados por el método de la presente invención. De hecho, se prefiere incorporar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso de componente de azufre en el catalizador por medio de una operación convencional de presulfuración.

10                   En una realización preferida, el catalizador regenerado por la presente invención es una combinación de un componente de platino, un componente de cloro y un componente de renio, con un material de soporte de alúmina. Estos componentes están presentes preferiblemente en cantidades suficientes para que el catalizador contenga, calculados como elementos, de aproximadamente 0,7 a 1,2% en peso de cloro, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de platino, y de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de renio.

20                   Como se ha indicado anteriormente, la utilidad principal de este tipo de catalizador está en un procedimiento de conversión de hidrocarburos en el que se ha utilizado tradicionalmente un catalizador de conversión de hidrocarburos de doble función, con una función de hidrogenación-deshidrogenación y una función de actuación como ácido; estos catalizadores se emplean, por ejemplo, en un procedimiento de reformado, con resultados excelentes. En un procedimiento típico de reformado, un material de alimentación de hidrocarburos que hierve en el intervalo de la gasolina, e hidrógeno,

400585



son puestos en contacto con el catalizador del tipo descrito anteriormente, en una zona de conversión, y en condiciones de reformado. El material de carga de hidrocarburos comprende típicamente fracciones de hidrocarburos que contienen naftenos y parafinas que hierven en el intervalo de la gasolina. La clase preferida de materiales de carga incluye las gasolinas directas, gasolinas naturales, gasolinas sintéticas, etc. El material de carga de gasolina puede ser gasolina de amplio intervalo de ebullición que tiene un punto inicial de ebullición de aproximadamente 10°C a aproximadamente 65,5°C, y un punto final de ebullición en el intervalo de aproximadamente 162,7°C a 218,3°C, o puede ser una fracción seleccionada de la misma, que generalmente es una fracción de intervalo superior de ebullición denominada comúnmente nafta pesada; por ejemplo, una nafta que hierve en el intervalo del C<sub>7</sub> a 204,4°C constituye un excelente material de carga. En general, las condiciones utilizadas en el procedimiento de reformado son: una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, prefiriéndose una presión de 7 a aproximadamente 42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una temperatura de aproximadamente 426,7°C a 593,3°C, y preferiblemente de aproximadamente 482°C a aproximadamente 565,5°C, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 moles de H<sub>2</sub> por mol de hidrocarburo, y preferiblemente aproximadamente 4 a aproximadamente 10 moles de H<sub>2</sub> por mol de hidrocarburo, y una velocidad espacial horaria de líquido (definida por el caudal volumétrico de líquido equivalente por hora del material de carga de



hidrocarburo, dividido por el volumen del lecho de partículas del catalizador) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 h.<sup>-1</sup>, dando los mejores resultados un valor en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0 h.<sup>-1</sup>.

5

En consonancia con el descubrimiento de la invención de la importancia crítica del componente de halógeno en el rendimiento de este catalizador, se prefiere poner en práctica el procedimiento de conversión de hidrocarburos empleando este catalizador con inyección de un halógeno, o un compuesto que contiene halógeno, en la corriente de alimentación, para mantener en un valor relativamente alto la concentración de componente de halógeno del catalizador. En particular, se prefiere añadir de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 ppm. en peso, con respecto al material de carga, de cloro o compuestos que contienen cloro, tales como los cloruros de alcohol, al material de carga, bien continua bien intermitente. La cantidad exacta de halógeno añadida al procedimiento de esta manera se determina usualmente en función de la cantidad de agua que entra continuamente en la zona de conversión, y se dispone de numerosas técnicas para averiguar la correlación apropiada entre el agua que entra en la zona de conversión y la cantidad precisa de halógeno que ha de añadirse a la corriente de alimentación para mantener en el valor deseado el componente de halógeno del catalizador. Para un material de carga y un procedimiento dados, las correlaciones se determinan fácilmente por métodos experimentales muy conocidos por los expertos en la técnica. Independientemente

10

15

20

25

30

400585



de cómo se mantiene el componente de halógeno del catalizador, se prefiere que esté a una concentración relativamente alta antes de comenzar el procedimiento de regeneración descrito en la Memoria. Específicamente, el catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado que es sometido al método de la presente invención ha de contener al menos 0,1 a aproximadamente 1,5% del componente de halógeno, calculado como elemento, y, más particularmente, de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,2% en peso.

Quando se emplean los catalizadores del tipo descrito anteriormente en la conversión de hidrocarburos, particularmente en el procedimiento de reformado descrito anteriormente, la actividad, selectividad y estabilidad de estos catalizadores son muy aceptables inicialmente. En un procedimiento de reformado, por ejemplo, este tipo de catalizador tiene varias ventajas singulares, entre las que se encuentran un mayor rendimiento en  $C_5^+$ , menor velocidad de deposición de coque sobre el catalizador, mayor producción de hidrógeno, mayor estabilidad tanto del rendimiento de  $C_5^+$  como de la temperatura necesaria para fabricar octano, y excelente vida del catalizador antes de que se haga necesaria la regeneración. Sin embargo, la acumulación gradual de coque y otros depósitos carbonosos desactivadores sobre el catalizador reduce finalmente la actividad y selectividad del procedimiento en tal grado que es deseable la regeneración. Corrientemente, la regeneración se hace deseable cuando se han formado sobre el catalizador de aproximadamente 1/2 a aproximadamente 15 por ciento en



peso de depósitos carbonosos.

5 Cuando el rendimiento del catalizador ha disminuído hasta el punto en que se desea regenerarlo, se interrumpe la introducción del material de alimentación de hidrocarburos en la zona de conversión que contiene el catalizador, y la zona de conversión es purgada con una corriente gaseosa adecuada. Después se lleva a cabo el método de regeneración de la presente invención, bien in situ o bien retirando el catalizador de la zona de  
10 conversión y regenerándolo en una instalación fuera de línea.

15 Como se ha indicado anteriormente, una característica esencial del procedimiento de regeneración de la presente invención es la presencia de halógeno o de un compuesto que contiene halógeno en las mezclas gaseosas empleadas durante la operación de eliminación del carbono y las operaciones de tratamiento con oxígeno. Aunque para este fin puede emplearse un gas de halógeno, tal como cloro o bromo, generalmente es más conveniente  
20 emplear un compuesto que contiene halógeno, tal como un halogenuro de alcohol, que al ser expuesto a las condiciones utilizadas en estas operaciones se descompone formando el correspondiente halogenuro de hidrógeno. Además, puede emplearse directamente el halogenuro de hidrógeno; de hecho, se consiguen los mejores resultados cuando en  
25 las mezclas gaseosas se emplea directamente un halogenuro de hidrógeno. En general, son el cloro o los compuestos que contienen cloro los aditivos preferidos en la presente invención, dando típicamente los demás halógenos resultados menos satisfactorios. El modo preferido de tra-  
30

400585

9 MAR



bajo comprende el empleo de cloruro de hidrógeno en la corriente gaseosa, independientemente del componente de halógeno del catalizador. De hecho, como se mostrará en el Ejemplo, un procedimiento especialmente preferido comprende la inyección de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno en la mezcla gaseosa empleada en las varias operaciones. La relación molar de  $H_2O$  a  $ClH$  utilizada en las mezclas gaseosas empleadas en las varias operaciones de este procedimiento preferido varía entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 100:1, dando los mejores resultados una relación molar de aproximadamente 50:1 a 60:1. La puesta en práctica del método de regeneración de esta manera asegura que el componente de halógeno del catalizador es mantenido en una concentración de aproximadamente 0,7 a 1,2% del peso del catalizador durante todo el procedimiento de regeneración.

Ha de indicarse con especial hincapié que otra característica esencial del método de regeneración de la invención es que la composición de las corrientes gaseosas empleadas en las varias operaciones de la misma es controlada cuidadosamente, y los requerimientos positivos de la composición de cada una de estas corrientes gaseosas se dan más adelante de una manera que excluye la presencia de otros materiales. En particular, es una característica crítica de la presente invención el que las corrientes gaseosas utilizadas durante la operación de combustión del carbón, las operaciones de tratamiento con oxígeno, y la operación opcional de ajuste de la concentración de halógeno, están sustancialmente exentas de compuestos de azufre, y particularmente óxidos de azufre y  $SH_2$ .

400585

9 MAR 1952



Igualmente, es esencial que la corriente de hidrógeno empleada durante la operación de reducción esté sustancialmente exenta, tanto de agua como de compuestos de azufre tales como el  $\text{SH}_2$ . Por lo tanto, es evidente que las corrientes gaseosas usadas en cada una de las operaciones de la presente invención pueden ser corrientes directas o corrientes de reciclo, siempre que en este último caso se controlen cuidadosamente las corrientes de reciclo para asegurarse de que se satisfacen las limitaciones formales y concretas que se dan más adelante en cuanto al contenido de las varias corrientes gaseosas, y de que son tratadas por técnicas convencionales para asegurar la ausencia en las mismas de constituyentes perjudiciales. Ha de indicarse, además, que las temperaturas que se dan más adelante para cada una de las operaciones se refieren a la temperatura que tiene la corriente gaseosa empleada en la misma inmediatamente antes de ponerse en contacto con el catalizador.

Según la presente invención, la primera operación esencial del procedimiento de regeneración comprende poner el catalizador desactivado en contacto con una primera mezcla gaseosa que consta esencialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en vol. de  $\text{O}_2$ , de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 25% en vol. de  $\text{H}_2\text{O}$ , de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 5% en vol. de un halógeno o compuesto que contiene halógeno, y un gas inerte tal como nitrógeno, helio, dióxido de carbono, etc. En un modo preferido de trabajo, la primera mezcla gaseosa contiene aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en vol. de  $\text{O}_2$ , de aproximadamente 0,1 a aproxi-

400585



madamente 5,0% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,25% en vol. de  $ClH$ , y un gas inerte. Las condiciones utilizadas en esta operación son: una temperatura de aproximadamente 350 a aproximadamente

5 500°C, habiéndose obtenido los mejores resultados a una temperatura de aproximadamente 375 a aproximadamente

10 500°C; una presión suficiente para mantener la circulación de la primera mezcla gaseosa a través de la zona que contiene el catalizador desactivado de 1 a 35 atm., y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 at-

15 mósferas, y una velocidad espacial horaria de gas (definida por el caudal volumétrico de la corriente gaseosa circulante por hora en condiciones normales, dividido por el volumen del lecho de partículas del catalizador) de

20 aproximadamente 100 a aproximadamente 25.000  $h.^{-1}$ , con un valor preferido de aproximadamente 100 a aproximadamente 2.000  $h.^{-1}$ . Esta primera operación es efectuada durante un período suficiente para extraer sustancialmente los

25 materiales carbonosos del catalizador. En general, y dependiendo naturalmente de la cantidad de material carbonoso presente sobre el catalizador, es adecuado un primer período de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 horas, obteniéndose usualmente los mejores resultados en aproximadamente 20 a 30 horas.

25 La segunda operación esencial del método de regeneración, la operación primaria de tratamiento con oxígeno, implica poner el catalizador resultante de la primera operación en contacto con una segunda mezcla gaseosa que consta esencialmente de aproximadamente 0,2 a

30 aproximadamente 25% en vol. de  $O_2$ , de aproximadamente

400585



0,02 a aproximadamente 25% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 5% en vol. de un halógeno o compuesto que contiene halógeno, y un gas inerte, que típicamente es nitrógeno. La temperatura utilizada en esta segunda operación es relativamente alta comparada con la empleada en la primera operación, y se selecciona en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 550°C preferiblemente 500 a 550°C. Las demás condiciones utilizadas en esta operación son, preferiblemente, las mismas que las utilizadas en la primera operación. Preferiblemente, la duración de esta operación es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas, obteniéndose usualmente resultados excelentes en aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas. En un modo preferido de trabajo, la segunda mezcla gaseosa contiene aproximadamente 4 a aproximadamente 25% en vol. de  $O_2$ , de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,25% en vol. de  $ClH$ , y un gas inerte. Concretamente, una realización especialmente preferida de esta operación implica el empleo de una temperatura de aproximadamente 500 a aproximadamente 510°C y una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 atmósferas, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas. La función de esta operación de tratamiento con oxígeno es eliminar las trazas de materiales carbonosos que no fueron eliminados por combustión durante la primera operación, y oxidar los componentes de platino y renio. En una realización preferida, existe preliminarmente una operación de tratamiento con oxígeno, antes de la ope-



ración primaria fundamental de tratamiento con oxígeno. Esta operación elimina las cantidades muy pequeñas de carbono del catalizador con oxígeno de baja pureza, de forma que el catalizador no se calentará demasiado debido a la combustión del carbono.

5

Si esta operación preliminar y opcional de tratamiento con oxígeno es empleada, la mezcla gaseosa consistirá esencialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en vol. de  $O_2$ , de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 25% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 5% en vol. de un halógeno o compuesto que contiene halógeno, y un gas inerte, que típicamente es nitrógeno. En general, el modo preferido para el cambio de la operación preliminar a la primaria de tratamiento con oxígeno implica un aumento gradual de la proporción de oxígeno de la mezcla gaseosa que es cargada en la zona que contiene el catalizador, aunque en algunos casos, con experiencia, esta transición puede ser relativamente brusca. El objeto de esta transición gradual es evitar un aumento sustancial de temperatura en el lecho de catalizador a causa de una separación o eliminación incompleta de material carbonoso durante la primera operación o sea la combustión de carbono. Esta operación opcional es efectuada en general durante un período de aproximadamente 0,5 a 5 horas, a una temperatura de aproximadamente 500 a aproximadamente 550°C. También en este caso es preferible que las demás condiciones utilizadas sean idénticas a las dadas anteriormente en la discusión de la primera operación. En esta operación se obtienen resultados excelentes cuando se emplea una mezcla gaseosa

10

15

20

25

30



- 9 MAR 1972

que contiene aproximadamente 0,2 a 3% en moles de  $O_2$ , de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en vol. de  $H_2O$  y aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,25% en vol. de ClH, durante aproximadamente 1 a 3 horas y a una temperatura de aproximadamente 500 a 510°C y una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 atmósferas.

Continuando esta operación de tratamiento con oxígeno, se prefiere en general, aunque no es esencial, poner el catalizador resultante de la misma en contacto con una cuarta mezcla gaseosa que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en vol. de  $H_2O$  y de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,5% en vol. de un halógeno o compuesto que contiene halógeno, y aire o un gas inerte tal como el nitrógeno. Un modo especialmente preferido de trabajo en esta operación comprende la inyección de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno en la corriente de aire utilizada, en una proporción suficiente para obtener una mezcla gaseosa que comprende de aproximadamente 1 a 30% en vol. de  $H_2O$ , de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,5% en vol. de ClH, y aire. Esta cuarta operación opcional es efectuada preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 400 a aproximadamente 550°C, 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. El objeto de esta operación es ajustar el contenido de halógeno del catalizador a un valor de equilibrio de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador, y preferiblemente de aproximadamente 0,7 a aproximadamente

400585



1,2% del peso del catalizador regenerado, calculado como elemento.

Independientemente de si se realizan sobre el catalizador una o más de estas operaciones opcionales, el catalizador resultante es purgado después con nitrógeno u otro gas inerte, para desplazar del mismo el oxígeno y el agua, durante un período de tiempo que puede ser determinado fácilmente comprobando los gases efluentes de la zona que contiene los catalizadores, para determinar cuándo están sustancialmente exentos de oxígeno y agua. Esta operación es efectuada preferiblemente a una temperatura relativamente alta, por ejemplo de 500 a 600°C.

Después de esta operación de purgado comienza la operación final esencial de la presente invención. Comprende poner en contacto el catalizador resultante con una corriente de hidrógeno sustancialmente exento de agua, a una temperatura de aproximadamente 370 a aproximadamente 600°C durante un período final de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas. Las condiciones preferidas de esta operación son una temperatura de 450 a 600°C, y un período de 0,5 a 2 horas. También en este caso, la presión y los caudales gaseosos utilizados en la operación son preferiblemente idénticos a los indicados en la discusión de la primera operación. El objeto de esta operación de reducción es reducir esencialmente los componentes metálicos a un estado elemental, para producir un catalizador regenerado que tiene características de actividad, selectividad y estabilidad comparables a las que tenía inicialmente el catalizador nuevo.

4005859



Puede ser deseable someter el catalizador a una operación de sulfuración, empleando cualquier método conocido en la técnica. Un método de sulfuración preferido es usar sulfuro de hidrógeno en un gas portador ( $H_2N_2$  o similar) a una temperatura de aproximadamente 20 a 550°C, para incorporar de 0,01 a 0,5% en peso de azufre sobre el catalizador. Se han obtenido excelentes resultados a 7 atmósferas y 375°C, empleando  $H_2S$  en  $H_2$ .

Después de esta operación de reducción, el procedimiento de conversión de hidrocarburos en el que se utiliza el catalizador puede ser puesto en marcha de nuevo, introduciendo otra vez la corriente de hidrocarburos, en presencia de hidrógeno, en la zona que contiene el catalizador, en las condiciones establecidas para obtener el producto deseado. En el caso preferido, esto comprende establecer de nuevo las condiciones de reformado en la zona que contiene el catalizador.

El ejemplo siguiente se da para ilustrar mejor el método de regeneración de la presente invención, y para resaltar las ventajas y beneficios que suponen la utilización del mismo. Se entiende que el Ejemplo se da con el único fin de servir de ilustración.

EJEMPLO.

Este ejemplo demuestra las ventajas asociadas al método de regeneración de la presente invención, contrastando los resultados obtenidos en un ensayo de estabilidad de reformado acelerado con el catalizador nuevo y sin desactivar, y con el catalizador regenerado producido por la presente invención.

Todos los catalizadores fueron fabricados

400585



empleando partículas esféricas de 1,6 mm. de un material de soporte de alúmina gamma, preparado por el método expuesto en la Patente de los EEUU- Nº 2.620.314. El material de soporte tenía una densidad aparente de  
5 aproximadamente 0,5 g/cc., un volumen de poros de aproximadamente 0,44 cc/g, y un área superficial de aproximadamente 160 m<sup>2</sup>/g.

Las partículas esféricas fueron impregnadas después con una disolución que contenía ácido cloroplá-  
10 tónico, cloruro de hidrógeno y ácido per-rénico, en cantidades suficientes para determinar que el catalizador final contuviera aproximadamente 0,2% en peso de Pt y aproximadamente 0,2% en peso de Re, calculados como  
15 elementos; las esferas impregnadas fueron secadas después a aproximadamente 121°C durante aproximadamente 2 horas, y después fueron sometidas a un tratamiento de oxidación a alta temperatura con una corriente de aire que contenía H<sub>2</sub>O y ClH, durante aproximadamente 3 horas a 524°C.

20 Después de este tratamiento de oxidación, las partículas de catalizador se pusieron en contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente puro (con menos de 1 ppm. en vol. de agua) a una temperatura de aproximadamente 548,3°C durante 1 hora aproximadamente.  
25 A continuación, las partículas de catalizador fueron presulfuradas con una mezcla de H<sub>2</sub> y SH<sub>2</sub> a una temperatura de aproximadamente 537,8°C.

En la Tabla I se da un análisis del catalizador nuevo; en esta tabla se denomina este catalizador  
30 AF, y su composición se indica en % en peso de elementos.



También se da en la Tabla I un análisis del mismo catalizador una vez que ha sido desactivado por la deposición de materiales carbonosos, mientras se utilizaba en un procedimiento de reformado. El catalizador desactivado correspondiente al catalizador AF se denomina catalizador AD.

TABLA I-COMPOSICION DE LOS CATALIZADORES

Denominación del cataliz.	Pt, % en peso	Re, % en peso	Cl, % en peso	S, % en peso	C, % en peso
AF	0,2	0,2	0,85	0,1	0
AD	0,2 <sup>‡</sup>	0,2 <sup>‡</sup>	0,7 <sup>‡</sup>	0,01 <sup>‡</sup>	4,5
AR	0,2	0,2	0,9	0,01	menos de 0,1

<sup>‡</sup> Basado en catalizador exento de carbón

- - - - -

Después, el catalizador AD fue regenerado por medio de una serie de operaciones que comprenden una realización preferida de la presente invención, para producir el catalizador regenerado AR. En la Tabla II se da un compendio de las condiciones y corrientes gaseosas utilizadas en cada una de las operaciones. Como cada una de estas operaciones ha sido explicada anteriormente con detalle, no se repite ahora la descripción de las mismas.

400585



TABLA II - RESUMEN DEL METODO DE REGENERACION

Ope- rac. Nº	Composición de la corriente gaseosa, % en volumen	T, °C	VEHG <sup>‡</sup> , h <sup>-1</sup>	P, Kg/ cm <sup>2</sup> ma nomé- tricos	Tiempo, h.
1	Combustión de car- bono 1% O <sub>2</sub> , 1% H <sub>2</sub> O, 0,014% ClH, y N <sub>2</sub>	475	310	0,35	20
2	Tratamiento preli- miar con O <sub>2</sub>	510	"	"	1
3	Tratamiento preli- miar con O <sub>2</sub> 21% O <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O, 0,042% ClH, y N <sub>2</sub>	510	300	"	2
4	Ajuste de halógeno 0,3 ClH, 18,5 H <sub>2</sub> O, 17,0 O <sub>2</sub> , y N <sub>2</sub>	525	1300	"	4
5	N <sub>2</sub> (purga)	525	300	"	0,5
6	H <sub>2</sub> seco (reducción)	566	300	"	1

<sup>‡</sup>Velocidad espacial horaria de gas

El catalizador AR fue sometido después a un ensayo de estabilidad de reformado de alta severidad, y los resultados obtenidos se compararon con un ensayo similar efectuado con el catalizador nuevo correspondiente, catalizador AF.

Los ensayos de estabilidad se efectuaron en una instalación de reformado a escala de laboratorio, que comprendía un dispositivo de reacción con un lecho fijo de catalizador, un separador de hidrógeno, un dese-



5 cador de sodio de alta área superficial, una columna desbutanizadora, y demás equipo convencional, tal como bombas, compresores, medios de calentamiento y enfriamiento, etc., cuyos detalles son muy conocidos por los expertos en la técnica.

10 El diagrama del proceso de fabricación utilizado en esta instalación de reformado a escala de laboratorio es el siguiente: (1) se mezclan hidrógeno y el material de alimentación, se calientan hasta la temperatura de conversión y se introducen en el dispositivo de reacción; (2) del dispositivo de reacción se extrae una corriente de efluente, se enfría a aproximadamente 12,8°C, y se hace pasar al separador de hidrógeno, en el que se separa un gas rico en hidrógeno de una

15 fase líquida de hidrocarburos; (3) es extraída la fase gaseosa rica en hidrógeno, y una parte de la misma se pone en comunicación con la atmósfera, para mantener el control de la presión; otra parte se hace pasar a través del desecador de sodio de alta área superficial, es

20 comprimida de nuevo, y finalmente es recilada al dispositivo de reacción; y (4) la fase líquida procedente del separador se hace pasar a la columna desbutanizadora, en la que las fracciones ligeras se obtienen en cabezas y un reformado de C<sub>5</sub>+ se recupera como colas.

25 Las características del material de carga empleado en el ensayo acelerado de estabilidad se dan en la Tabla III.

400585



TABLA III - ANALISIS DE NAFTA PESADA DE KUWAIT

	Densidad API a 10°C	60,4
	Punto inicial de ebullición, °C	84,4
5	Punto de ebullición del 10%, °C	96
	Punto de ebullición del 50%, °C	124,3
	Punto de ebullición del 90%, °C	160,4
	Punto final de ebullición, °C	182
	Azufre, ppm. en peso	0,5
10	Nitrógeno, ppm. en peso	0,1
	Compuestos aromáticos, % en vol.	8
	Parafinas, % en vol.	71
	Naftenos, % en vol.	21
	Agua, ppm.	5,9
15	Indice de octano, F-1 neto	40,0

- - - - -

El ensayo de estabilidad de reformado consta de un período de ajuste seguido de seis períodos de ensayo de 24 horas. Las condiciones utilizadas en los ensayos eran las siguientes: una presión de 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 9:1, una velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) de 1,5 h.<sup>-1</sup>, y una temperatura que es ajustada continuamente para conseguir un índice de octano nominal de 102 (F-1 neto) para el reformado de C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Los resultados de estos ensayos de comparación se dan en la Tabla IV, en términos de la temperatura necesaria durante cada período para conseguir el octano nominal y el rendimiento de C<sub>5</sub><sup>+</sup>, en % en vol. de la carga, recuperado durante cada período de ensayo.



TABLA IV - COMPARACION DE LOS CATALIZADORES  
FRESCO Y REGENERADO EN UN ENSAYO DE REFORMADO

Período Nº	Catalizador AF		Catalizador AR		
	T, °C	C <sub>5</sub> +, % en vol.	T, °C	C <sub>5</sub> +, % en vol.	
5	1	521,7	72,9	522,2	73,4
	2	529,5	73,4	529,5	74,6
	3	534,5	--	536	75,6
	4	536,7	74,2	540,6	--
10	5	539,5	74,2	544	74,6
	6	541,7	74,2	549,4	73,2

- - - - -

Como se ha explicado anteriormente, la temperatura requerida para fabricar octano, en condiciones constantes y para el mismo material de carga, es una buena medida de la actividad del catalizador. Con esta base, de la Tabla IV puede deducirse que el catalizador regenerado AR requería para hacer octano, o llegar al índice de octano requerido, una temperatura comparable a la utilizada con el correspondiente catalizador nuevo AF. Ha de indicarse que el catalizador regenerado no es exactamente equivalente al catalizador nuevo; es decir, requiere una temperatura ligeramente superior para lograr el índice de octano; pero esto es de esperar en general para un catalizador regenerado. De mucha mayor importancia es el grado de aproximación del catalizador regenerado al rendimiento del catalizador nuevo, especialmente en vista del hecho de que la aplicación de las técnicas anteriores de combustión a este catalizador producía un catalizador regenerado que se consideraba

400585



sustancial y permanentemente desactivado y sin posterior utilidad para el reformado.

5 De modo similar, la producción de  $C_5+$  al índice de octano requerido es un indicador preciso de la selectividad del catalizador para las reacciones de reformado, y comparando los datos de producción de  $C_5+$  dados en la Tabla IV para el catalizador nuevo con los dados para el catalizador regenerado, es evidente que el catalizador regenerado tiene características de selectividad comparables con las del catalizador nuevo.

10 En lo que se refiere a la estabilidad, la velocidad de variación con el tiempo de la temperatura necesaria para conseguir el índice de octano y de la producción de  $C_5+$  son las que se utilizan comúnmente para medir esta característica de rendimiento. De la Tabla IV puede deducirse que son comparables las características de estabilidad del catalizador nuevo y del catalizador regenerado.

20

#### REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Certificado de Adición en España son los siguientes:

30

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 377.223, solicitada el 6 de Marzo



de 1970 por: "Un método para la regeneración de un catalizador de conversión de hidrocarburos desactivado", que comprende una combinación de un componente del grupo del platino, un componente del renio, y un componente de halógeno con un material de soporte poroso, habiendo sido desactivado el catalizador por deposición de materiales carbonosos en el mismo, durante un contacto previo con un material de carga de hidrocarburos a una elevada temperatura, caracterizadas por las operaciones de: (1) poner en contacto el catalizador desactivado con una primera mezcla gaseosa que consiste esencialmente en el 0,2 al 3%, en volumen, aproximadamente, de  $O_2$ , del 0,02 al 25%, en volumen, aproximadamente, de  $H_2O$ , del 0,0005 al 5%, en volumen, aproximadamente, de un halógeno o un compuesto que contiene halógeno y un gas inerte, aproximadamente, y a una temperatura de 350 a 500°C, aproximadamente, durante un primer período suficiente para eliminar sustancialmente dichos materiales carbonosos; (2) someter a contacto el catalizador resultante de la operación (1) con una segunda mezcla gaseosa que consiste esencialmente en el 0,2 al 25%, en volumen, aproximadamente de  $O_2$ , del 0,02 al 25%, en volumen, aproximadamente, de  $H_2O$ , del 0,0005 al 5%, en volumen, aproximadamente, de un halógeno o de un compuesto que contiene halógeno, y un gas inerte, durante un segundo período de 0,5 a 5 horas, aproximadamente, a una temperatura de 400 a 550°C, aproximadamente; (3) purgar oxígeno y agua procedente del contacto con el catalizador de la operación (2) con una corriente de gas inerte; (4) someter a contacto el catalizador resultante de la operación (3) con una corriente de hidrógeno

400585<sup>9</sup>



sustancialmente libre de agua, a una temperatura de 370 a 600°C, aproximadamente, durante un período final de 0,5 a 5 horas aproximadamente, con lo cual se produce un catalizador de conversión de hidrocarburos regenerado que tiene características de actividad, selectividad y estabilidad comparables a las que poseía inicialmente el catalizador nuevo.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho componente del grupo del platino de dicho catalizador es platino o un compuesto de platino.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho componente del grupo de platino de dicho catalizador es paladio o un compuesto de paladio.

4.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho componente de halógeno del citado catalizador es cloro o un compuesto de cloro.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho componente de halógeno del citado catalizador es flúor o un compuesto de flúor.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho material de soporte poroso es material de soporte de alúmina, preferiblemente alúmina gamma o eta.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho catalizador contiene, como elemento, del 0,1 al 1,5%, en peso, aproximadamente, de halógeno, del 0,01 al 1,0%, de metal del grupo del platino, y del 0,01 al 1,0%, en peso de renio.

8.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho catalizador desactivado contiene del 0,01 al 0,5%, en peso, aproximadamente de un componente de



azufre.

5 9.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho catalizador desactivado comprende una combinación de un componente de platino, un componente de cloro, un componente de renio, con un material de soporte de alúmina en cantidad suficiente para dar lugar a un catalizador que contiene, como elemento, del 0,7 al 1,2% en peso, aproximadamente, de cloro, del 0,01 al 1,0%, en peso, aproximadamente, de platino y del 0,01 al 1,0%, en peso, aproximadamente, de renio.

10 10.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que el componente de halógeno del catalizador es cloro o un compuesto de cloro y el compuesto que contiene halógeno, contenido en la primera y la segunda mezclas gaseosas, es cloruro de hidrógeno.

11.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que la operación 2 comprende dos sub-operaciones: (A) someter a contacto el catalizador resultante de la operación (1) con una segunda mezcla gaseosa que contiene esencialmente del 0,2 al 3%, en moles, de  $O_2$ , del 0,02 al 25%, en moles aproximadamente de  $H_2O$ , del 0,0005 al 5%, en moles aproximadamente, de cloro, o de un compuesto que contiene cloro y un gas inerte, durante un segundo período de 0,5 a 5 horas aproximadamente, a una temperatura de 500 a 550°C.; y (B) poner en contacto el catalizador resultante de la operación (2) con una tercera mezcla gaseosa que consiste esencialmente en el 0,2 al 25% en volumen, aproximadamente, de  $O_2$ , del 0,02 al 25%, en volumen aproximadamente, de  $H_2O$ , del 0,0005 al 5%, en volumen, aproximadamente, de cloro o de un

400585

9 MAR 52



compuesto que contiene cloro, y un gas inerte, durante un tercero período de aproximadamente 1 a 5 horas,

5 12.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que el compuesto que contiene cloro, empleado en la primera y segunda operación, es cloruro de hidrógeno.

13.- Mejoras según la reivindicación 12, en las que la relación de  $H_2O$  a  $HCl$  es seleccionada de la gama de aproximadamente 20:1 a 100:1.

10 14.- Mejoras según la reivindicación 11, en las que dicha mezcla gaseosa de la suboperación (B) comprende 21% en volumen aproximadamente, de oxígeno.

15 15.- Mejoras según la reivindicación 11, en las que dicho componente de cloro es mantenido, a través de toda la regeneración, a aproximadamente el 0,7 al 1,2%, en peso, del catalizador, calculado como elemento.

20 16.- Mejoras según la reivindicación 12, en las que la mezcla gaseosa usada en las operaciones primera y segunda contiene del 0,1 al 5,0%, en volumen, aproximadamente, de  $H_2O$ , y del 0,001 al 0,25% en volumen, aproximadamente de  $HCl$ .

25 17.- Mejoras según la reivindicación 12, en las que el catalizador resultante de la operación (2) es a continuación tratado con una cuarta mezcla gaseosa que comprende del 1 al 30%, en volumen, aproximadamente, de  $H_2O$ , del 0,001 al 1,5%, en volumen, aproximadamente de cloruro de hidrógeno y aire, durante un cuarto período de 3 a 5 horas, aproximadamente, a una temperatura de 500 a 550°C, aproximadamente, y a una presión de aproximadamente 1 a 7 atmósferas y a continuación son realizadas las operaciones (4) y (5) en el catalizador tratado

30

400585



resultante.

18.- Mejoras introducidas en el objeto de  
la Patente Principal Nº 377.223, solicitada el 6 de Marzo  
de 1970 por: "UN METODO PARA LA REGENERACION DE UN CATALI-  
5 ZADOR DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS DESACTIVADO.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

9 MAR 1972

P.A.

Alberio de Lizasoain  
For Power



SAP\*

2.3.72

- 42 -