

438131

17 JUL 1975

P.- 60.510

Case: 1602

Int. Cl. B 015 // C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des
Plaines, Illinois 60016, Estados Unidos de América.

por: "METODO PARA REACTIVAR IN SITU UN LECHO DE CATALIZADOR DES-
ACTIVADO"

9.7.75

- 1 -

**POOR
QUALITY**

5 Los catalizadores sólidos en partículas, dispuestos en lechos dentro de zonas de reacción, han hallado una variada utilidad en muchas industrias comerciales, tales como la farmacéutica, de detergentes, de insecticidas, y la industria química pesada. Estos catalizadores se emplean generalmente para el tratamiento de diversas mezclas y fracciones hidrocarbonadas.

10 La desactivación del catalizador es un problema. La desactivación del catalizador puede ser resultado de una combinación de efectos adversos, uno de los cuales es que se cubran mecánicamente los centros y las superficies catalíticamente activos, con materiales que apantallan a los centros activos respecto a los hidrocarburos que se estén tratando.

15 Abundan los procedimientos comerciales que implican poner en contacto un hidrocarburo fluido, y otros materiales, con un lecho de partículas sólidas de catalizador, con el fin de tratamiento físico o químico de los materiales fluidos. En muchos de estos procedimientos hay presentes reaccionantes tanto en vapor como líquidos.

20 La puesta en contacto en fase mixta con catalizador permite que los componentes más pesados estén en contacto con el catalizador durante periodos de tiempo largos. Esto es debido a que los componentes más pesados están presentes en fase líquida, y las gotitas líquidas que atraviesan el lecho de partículas tienden a coalescer y adherirse a las super-

25

ficies de las partículas de catalizador. Los tiempos de permanencia largos favorecen la formación de polímeros de alto peso molecular, tipo alquitrán, y la carbonización de los hidrocarburos. Algunos de los polímeros y de los hidrocarburos carbonizados se adhieren a las superficies de las partículas de catalizador, y cubren físicamente los puntos catalíticamente activos. Entonces disminuye la actividad catalítica.

La acumulación de polímeros e hidrocarburos carbonizados, o coque, tiende también a obturar el lecho de catalizador. El resultado es un aumento continuo de la pérdida de carga a través del lecho de catalizador, que eventualmente reduce la capacidad de la instalación o requiere una parada.

Un método conocido para reactivar un catalizador es quemar carbono del catalizador. Sin embargo, en ciertos procedimientos, concretamente la polimerización de hidrocarburos catalizada con ácido fosfórico, tal combustión podría destruir el catalizador. En otros procedimientos, tal como el hidrotreamiento de hidrocarburos, la gran cantidad de carbono presente sobre el catalizador hace a menudo que la combustión sea arriesgada o inconvenientemente larga. Por estas razones, la costumbre en la técnica ha sido tirar el catalizador desactivado de polimerización e hidrotreamiento, y reemplazarlo por catalizador nuevo, una práctica costosa y derrochadora.

Los investigadores de estas técnicas han intentado durante años hallar una manera mejor de regenerar estos

catalizadores.

Se ha hallado ahora un método que permite regenerar estos catalizadores sin combustión.

5 Por tanto, la presente invención proporciona un método para la reactivación in situ de un lecho de catalizador que comprende catalizador sólido de ácido fosfórico, que comprende las etapas de: (a) inundar dicho catalizador, a una temperatura de 40 a 370°C y presión de 1 1/3 a 100 atmósferas absolutas, en un líquido reactivador de una mezcla de hidrocarburos que está
10 sustancialmente exenta de azufre, que contiene al menos 5 por ciento en peso de aromáticos y que hierve dentro del intervalo de 40 a 230°C; (b) retirar dicho líquido reactivador de dicho catalizador; y (c) repetir las anteriores etapas (a) y (b) al menos una vez.

15 La presente invención implica un método para la reactivación de un catalizador sólido en partículas, dispuesto en un lecho catalítico, que ha sido desactivado por la deposición, sobre las partículas de catalizador, de materiales hidrocarbonosos polimerizados y carbonizados.

20 El catalizador desactivado se inunda repetidamente con un líquido reactivador, a una temperatura y presión previamente determinadas. El líquido reactivador es una mezcla de hidrocarburos que contiene aromáticos. Tras cada inundación se retira de las partículas de catalizador el líquido reactivador, incluyendo polímeros e hidrocarburos carbonizados que se han disuelto en él. La eliminación de los materiales desactivadores
25

restaura la actividad y porosidad del lecho de catalizador.

El catalizador de polimerización al que se refiere la presente invención es aquél denominado comúnmente catalizador AFS (de ácido fosfórico sólido). El AFS contiene como ingredientes principales un ácido fosfórico y un material de sílice porosa natural. Este último se denomina comúnmente kieselsguhr o tierra de diatomeas. Normalmente, la mezcla de ácido fosfórico y material silíceo se calcina, y luego se le da forma de pequeñas partículas, para uso como masa de catalizador en la zona de reacción de una unidad de procedimiento de polimerización.

El método de la presente invención permite reactivar el catalizador sin retirar el catalizador de su zona de reacción asociada. El método consiste en disolución en fase líquida de los materiales desactivadores del catalizador, con un líquido reactivador. Los hidrocarburos aromáticos tienen una solubilidad elevada para los tipos concretos de hidrocarburos polimerizados y carbonizados que contaminan a los catalizadores antes mencionados. La presente invención implica la introducción de un líquido reactivador adecuado en el lecho de catalizador desactivado, bajo ciertas condiciones de temperatura y presión. El líquido ha de inundar la totalidad del lecho. Entonces tiene lugar la disolución de al menos una porción de los contaminantes en el líquido de lavado. El líquido reactivador y los contaminantes disueltos se retiran luego del lecho de catalizador. Estas etapas se repiten según se desee, para alcanzar el grado re-

querido de eliminación de la contaminación.

Los líquidos de lavado adecuados para ser usados son mezclas de hidrocarburos que hierven en el intervalo de aproximadamente 40 a 250°C. Estas mezclas han de contener al menos 5% en peso, y preferiblemente 15 a 85% en peso, de hidrocarburos aromáticos. Entre los líquidos reactivadores preferidos se incluyen las naftas hidrodesulfuradas, reformados catalíticos y mezclas de compuestos aromáticos y alifáticos sustancialmente exentos de azufre.

El método de la presente invención requiere, para que la eficacia sea máxima, que la temperatura y presión de reactivación estén dentro de ciertos límites. La temperatura del lecho catalítico y líquido reactivador durante la reactivación deben ser aproximadamente 40 a 370°C, de preferencia aproximadamente 90 a 260°C. La presión debe ser aproximadamente 1 1/3 a 100 atmósferas absolutas, de preferencia aproximadamente 8 a 20 atmósferas. El método de la presente invención es particularmente útil para la reactivación in situ de catalizadores, debido a que las condiciones normales de funcionamiento dentro de las zonas de reacción de los procedimientos antes mencionados están aproximadamente dentro de las condiciones de funcionamiento a las que el presente método es más eficaz. Así, la regeneración puede tener lugar durante una interrupción momentánea del funcionamiento normal, sin un ajuste drástico de condiciones. La temperatura y la presión realmente usadas dependerán en cierta medida de la

volatilidad del líquido de lavado que se está usando. Si se usa un líquido volátil, puede ser necesario reducir la temperatura o aumentar la presión de la zona de reacción antes de que empiece la reactivación, para asegurar que el líquido de lavado no se vaporice sustancialmente al entrar en la zona de reacción. Es preferible que el líquido de lavado se introduzca en el fondo del lecho de catalizador, inundándolo en flujo ascendente.

El número de veces que se repite la acción de lavado debe ser al menos una, y menos de diez. El número preferido de lavados es tres. Tres lavados son suficientes para eliminar adecuadamente los polímeros e hidrocarburos carbonizados, sin deshidratar el catalizador de AFS en magnitud significativa. Como es bien sabido por los expertos en la técnica, la actividad óptima del catalizador de AFS depende de un cierto nivel de hidratación.

En una unidad de polimerización que use un catalizador de AFS para producir combustible para motores a partir de gases olefinicos ligeros, se observó una pérdida de carga grande en la zona de reacción. La pérdida de carga en la zona de reacción fué de 5 atm, en vez de una pérdida de carga de 0,34 atm, encontrada con el catalizador nuevo. La producción de la instalación se redujo debido a la pérdida de carga en la zona de reacción. La masa de catalizador se reactivó de la siguiente manera. Se interrumpió el funcionamiento de la unidad de polimerización. Se dejó que permaneciese caliente la zona de reacción. La presión

5 en la zona de reacción se disminuyó hasta 15 atm absolutas, y se introdujo reformado catalítico a 90°C por el fondo de la zona de reacción, inundando completamente la masa de catalizador. El reformado fué drenado inmediatamente de la zona de reacción, y despreciado. La introducción de reformado y el drenaje se repitieron dos veces, con un total de tres inundaciones. La unidad de polimerización se volvió a llevar a funcionamiento normal. La pérdida de carga en la zona de reacción se redujo a 0,34 atm, y la actividad del catalizador volvió a ser esencialmente la del catalizador de nueva aportación.

10 La presente invención no está limitada en su aplicación a las operaciones con AFS que producen combustible para motores.

15 Otra ventaja de la presente invención se refiere a la evitación de la contaminación. El catalizador de AFS se usa comúnmente para solo una campaña de operación. Cuando el catalizador queda inactivo, o la pérdida de carga en la zona de reacción se hace excesiva, comúnmente se tira el catalizador. Debido a que el catalizador de AFS contiene ácido fosfórico, no es buen relleno para tierras. Mediante el uso de la presente invención, 20 el catalizador puede ser reactivado y usado de nuevo muchas veces, reduciendo mucho la cantidad de catalizador de AFS a tirar.

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Junio de 1974, bajo el número 475.686, se acoge a los beneficios del artículo 51

del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Método para reactivar in situ un lecho de catalizador desactivado que comprende catalizador de ácido fosfórico sólido, que comprende las etapas de: (a) inundar dicho catalizador, a una temperatura de 40 a 370°C y presión de 1 1/3 a 100 atmósferas absolutas, con un líquido reactivador de hidrocarburos sustancialmente exentos de azufre, que contiene al menos 5 por ciento en peso de aromáticos, y que hierve dentro del intervalo de 40 a 230°C; (b) retirar dicho líquido reactivador de dicho catalizador; y (c) repetir las anteriores etapas (a) y (b), al menos una vez.

20

25

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el líquido reactivador es un reformado catalítico.

5 3ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª o 2ª, donde los materiales desactivadores de catalizador comprenden principalmente componentes polimerizados y carbonizados de una alimentación hidrocarbonada de una mezcla de hidrocarburos que contienen olefinas, con dos a quince átomos de carbono por molécula.

10 4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, donde el líquido reactivador se introduce por el fondo del lecho de catalizador.

15 5ª.- Método para reactivar in situ un lecho de catalizador desactivado.

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

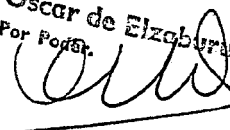
Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,

17 JUL. 1973

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.



9.7.75

GGD.