

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



450.764

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.763  
Case 1655

(10) ES	(11) NUMERO 450.764	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 17-8-1976	

(10) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
605.796	18-8-75	E.U.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE UN SISTEMA CATALIZADOR"
--

(71) SOLICITANTE (S) WOP INC.
----------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ten WOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illi- nois, E.U.A.
--

(72) INVENTOR (ES) Lee Hilfman
-----------------------------------

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE DON ALEJANDRO DE ELZABURU MARQUEZ
---

Este invento se refiere a un procedimiento para la regeneración de un sistema catalizador de carbón impregnado con ftalocianina metálica en lecho sólido. Más específicamente, este invento se refiere a un procedimiento para la regeneración de un sistema de catalizador de carbón impregnado con ftalocianina metálica, de lecho sólido, que comprende lavar dicho carbón con agua a una temperatura de aproximadamente 93 a 177°C para extraer materiales caústicos e hidrocarbonados, tratar el soporte de carbón lavado con vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 343°C a aproximadamente 538°C, y volver a impregnar el soporte de carbón tratado con aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 10,00% en peso de un compuesto de ftalocianina metálica.

Se conocen bien en la técnica diversos métodos de tratamiento en lecho sólido de productos destilados del petróleo. Uno de dichos métodos comprende la conversión de compuestos de mercaptano olorosos contenidos en un producto destilado de petróleo, en sus respectivos o correspondientes compuestos de disulfuro, mediante paso del producto destilado de petróleo sobre un sistema catalizador impregnado con ftalocianina metálica en lecho sólido en la presencia de un material caústico y una atmósfera que contiene oxígeno. Este método, que es conocido como tratamiento en lecho sólido de compuestos de mercaptano, posee diferentes desventajas que son aumentadas por el tratamiento continuo de diversos productos de petróleo difíciles o arduos de tratar. Por ejemplo, en el tratamiento de productos destilados de petróleo pesados altamente olorosos tales como queroseno, están presentes en el queroseno otros diferentes materiales de precursores de toxinas los cuales resultan oxidados simultáneamente con los compuestos de mercaptano durante el paso sobre el sistema catalizador de carbón impregnado con ftalocianina metálica, fijo. Estos productos de oxidación de toxinas forman un depósito de sustancias oleosas pesadas

sobre el catalizador de soporte de carbón, que tiene el efecto de --  
disminuir el contacto del compuesto de mercaptano con el agente cata-  
lítico ftalocianina metálica en el sistema de soporte sólido. Este --  
problema es aumentado por el hecho de que los materiales de toxinas  
5 se acumulan sobre el catalizador al transcurrir el tiempo, lo cual --  
crea un problema para el refinador. El resultado de los compuestos --  
de toxinas acumulados sobre el sistema catalítico sólido es la nece-  
sidad de que el refinador o elaborador regenere el sistema cataliza-  
dor. Este invento se refiere a un procedimiento para la regeneración  
10 del sistema catalizador que permite que el refinador o elaborador re-  
genere el sistema catalizador con un mínimo gasto, con el mínimo con-  
sumo de energía y el mínimo "tiempo de parada" del sistema cataliza-  
dor de soporte sólido. Este invento puede ser utilizado en las técni-  
cas de tratamiento de productos destilados del petróleo para revita-  
15 lizar sistemas de soportes sólidos catalíticos agotados para hacer --  
posible que el refinador realice el tratamiento de los compuestos de  
mercaptano en un modo de trabajo continuo, en que están disponibles  
en la instalación varios soportes de carbón impregnados con ftalocia-  
nina metálica para el producto destilado de petróleo en una serie de  
20 operaciones paralelas de tratamiento, en donde uno o más soportes de  
carbón impregnados con catalizador pueden ser activados durante la --  
regeneración del segundo u otro soporte de carbón impregnado con fta-  
locianina metálica, agotado.

Este invento se relaciona con un procedimiento para la  
25 regeneración del soporte de carbón impregnado con ftalocianina metáli-  
ca que comprende lavar dicho soporte de carbón con agua a una tempera-  
tura de aproximadamente 93°C a aproximadamente 177°C con el fin de --  
extraer el material cáustico e hidrocarbonado en condiciones de lava-  
do, tratar el soporte de carbón lavado con vapor de agua a una tempe-  
30 ratura de aproximadamente 343°C a aproximadamente 538°C en condiciones

de tratamiento, y volver a impregnar el soporte de carbón tratado en condiciones de impregnación con desde aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 10,00% en peso de un compuesto de ftalocianina metálica. El procedimiento de este invento se refiere a la regeneración -  
5 de un sistema de soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica para utilizarse en el ulterior tratamiento de compuestos de mercaptano para formar sus respectivos productos de oxidación, a saber compuestos de disulfuro, pero el sistema de catalizador regenerado del - presente invento puede ser utilizado también en procedimientos químicos  
10 tales como hidroformilación, hidrogenación, deshidrogenación, deshidrociclización, reforma, transalcoholación, isomerización, isomax, etc. Otra utilización más del sistema de catalizador regenerado podría ser el tratamiento de corrientes acuosas o acuosas-alcalinas que contienen sulfuro de hidrógeno para la conversión en azufre elemental con  
15 el fin de obtener beneficios de tratamientos ecológicos para la evacuación y aprovechamiento de contaminantes potencialmente perjudiciales.

Un objeto de este invento es crear un procedimiento para la regeneración de un sistema catalizador que ha quedado agotado  
20 como resultado de la deposición de materiales de toxinas acumulados.

Otro objeto de este invento es crear un procedimiento para la regeneración de un sistema de soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica, agotado, utilizando las operaciones de lavar, tratar y volver a impregnar el soporte de carbón lavado y tratado.  
25

En un aspecto, una forma de realización de este invento consiste en un procedimiento para la regeneración de un sistema catalizador que comprende un soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica que comprende lavar dicho soporte de carbón con agua a una  
30 temperatura de aproximadamente 93°C a aproximadamente 177°C con el fin

de extraer materiales caústicos e hidrocarbonados en condiciones de lavado, tratar el soporte de carbón lavado con vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 343°C a aproximadamente 538°C en condiciones de tratamiento, volver a impregnar el soporte de carbón tratado en condiciones de impregnación con entre aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 10,00% en peso de un compuesto de ftalocianina metálica, y recuperar el sistema catalizador regenerado resultante.

Una forma de realización específica de este invento consiste en la regeneración de un carbón Norit impregnado con ftalocianina de cobalto monosulfonato que ha quedado agotado por la acumulación de materiales caústicos e hidrocarbonados, comprendiendo dicha regeneración lavar el soporte de carbón Norit con agua a una temperatura de aproximadamente 100°C con el fin de eliminar o extraer materiales caústicos e hidrocarbonados, tratar el soporte de carbón Norit lavado con vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 343°C a aproximadamente 538°C, y volver a impregnar el soporte de carbón tratado con ftalocianina de cobalto-monosulfonato con 150 mg de ftalocianina de cobalto-monosulfonato por 100 cm<sup>3</sup> del carbón Norit.

Otra forma de realización específica del presente invento consiste en la regeneración de un soporte de carbón Hydrodarco impregnado con ftalocianina de cobalto-monosulfonato el cual comprende tratar el soporte de carbón Hydrodarco con agua a una temperatura de aproximadamente 100°C a un pH de aproximadamente 9 que indica la extracción de materiales caústicos e hidrocarbonados, tratar el soporte de carbón lavado con vapor de agua a una temperatura de 454°C durante un periodo de tiempo que comprende 3 horas, y volver a impregnar el soporte de carbón Hydrodarco con 150 mg de ftalocianina de cobalto-monosulfonato por 100 cm<sup>3</sup> de carbón Hydrodarco.

Otros objetos y formas de realización del invento antes expuesto se encontrarán en la siguiente descripción más detallada del

presente invento que concierne a la regeneración de un soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica, agotado.

Tal como se ha indicado anteriormente, el presente invento concierne a un procedimiento para la regeneración de un sistema de catalizador que comprende un soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica. La primera operación en el procedimiento de regeneración se efectúa lavando el soporte de carbón con agua a una temperatura de aproximadamente 93°C a aproximadamente 177°C con el fin de extraer materiales caústicos e hidrocarbonados en condiciones de lavado. Desde luego, es posible que el agua pueda estar presente en la forma de vapor de agua cuando el tratamiento se efectúa a temperaturas entre 100°C y 177°C con el fin de lavar el soporte de carbón. Las condiciones de lavado incluyen una presión de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 100 atmósferas. La presión puede ser proporcionada por gas sustancialmente inerte, tal como nitrógeno o helio y el gas inerte puede ser utilizado para actuar no sólo como diluyente inerte sino también como agente de vehículo para la eliminación de los materiales caústicos e hidrocarbonados. Los materiales caústicos e hidrocarbonados son extraídos del lecho de carbón mediante el lavado con agua del soporte. El pH del sistema de lavado puede ser utilizado como un indicador de la cantidad de materiales caústicos e hidrocarbonados eliminados del soporte sólido. En una forma preferida de realización de este invento el pH deberá ser menor que 9 para lograr la eliminación de material caústico e hidrocarbonado en exceso. También entra dentro de una forma de realización preferida de este invento el hecho de que se puede utilizar también durante las operaciones de lavado una solución diluída de ácido carboxílico. Cuando se utiliza el ácido carboxílico diluído, el sistema de lavado del soporte puede ser disminuído a un pH de aproximadamente 7, pero deberá hacerse observar que el ácido carboxílico deberá ser eliminado del sistema de soporte

te de carbón mediante subsiguiente lavado con agua. Ejemplos apropiados de ácidos carboxílicos podrán incluir ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido trimetilacético, ácido caproico, ácido n-heptílico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido acético glacial, etc. Subsiguientemente el carbón lavado es tratado con vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 343°C a aproximadamente 538°C en condiciones de tratamiento. Las condiciones de tratamiento del presente invento incluyen una presión de desde aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 100 atmósferas, la cual puede ser proporcionada también por la presencia de un gas sustancialmente inerte tal como nitrógeno, helio o argón. El gas inerte puede ser utilizado no sólo como diluyente sino también como agente de vehículo para eliminar cualesquiera aceites pesados libremente flotantes que hayan sido separados del soporte de carbón como resultado del tratamiento con el vapor de agua recalentado a una temperatura de 343°C a aproximadamente 538°C. El tratamiento con vapor de agua se efectuará en una extensión de aproximadamente 0,010 kg de vapor de agua por kg de catalizador por hora a aproximadamente 0,800 kg de vapor de agua por kg de catalizador por hora. La utilización de una cantidad mínima de vapor de agua es deseable a la vista de consideraciones energéticas y económicas. El carbón tratado es vuelto a impregnar en condiciones de nueva impregnación con desde aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 10,00% en peso de un compuesto de ftalocianina metálica. Las condiciones de nueva impregnación del presente invento incluyen cualesquiera condiciones de impregnación conocidas en la técnica y más específicamente de aproximadamente 24°C a aproximadamente 38°C y una presión de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 100 atmósferas. Deberá hacerse observar que el presente invento puede realizarse sin ninguna nueva impregnación del compuesto de ftalocianina metálica sobre el soporte de carbón vegetal sólido, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. La

nueva impregnación del soporte de carbón se realiza por cualquier método conocido en la técnica, pero el soporte de carbón que ha sido tratado con el vapor recalentado mantendrá un residuo de compuesto de ftalocianina metálica. La nueva impregnación del soporte de carbón tratado aumentará cualquier cantidad de compuesto de ftalocianina metálica del soporte de carbón que quede después del tratamiento con vapor de agua.

El soporte sólido de carbón del presente invento puede ser ilustrado por carbones que son producidos por la destilación destructiva de madera, turba, carbón de lignito, almendrillas bituminosas, carbón de huesos, material vegetal u otros materiales carbonosos tales como carbón Nuchar, que puede ser adquirido de la sociedad Wega tvaco Company, que es un carbón derivado de orígenes vegetales tales como pasta de madera triturada, carbón Hydrodarco (también conocido como DARCO), que puede ser adquirido de la sociedad Atlas Chemical Company y está ilustrado adicionalmente en el Ejemplo II de la presente solicitud, carbón Norit que puede ser adquirido de la sociedad Norit Company, que es un carbón derivado de turba y que está ilustrado adicionalmente en el Ejemplo I de la presente solicitud, carbón Columbia que es un carbón especial extraído de negro de petróleo y que puede ser adquirido de la sociedad Union Carbide Company, carbón Pittsburgh que se deriva de carbón de lignito y que puede ser adquirido de la sociedad Calgon Company, etc. El compuesto de ftalocianina metálica del presente invento, que es utilizado para volver a impregnar el soporte de carbón tratado, puede ser ilustrado por compuestos de ftalocianina metálica sulfonados o carboxilados tales como ftalocianina de hierro, ftalocianina de cobalto, ftalocianina de cobre, ftalocianina de vanadio, ftalocianina de manganeso, ftalocianina de magnesio, ftalocianina de zinc, ftalocianina de titanio, ftalocianina de hafnio, ftalocianina de torio, ftalocianina de estaño, ftalocianina de plomo,

ftalocianina de bismuto, ftalocianina de tántalo, ftalocianina de anti-  
monio, ftalocianina de cromo, ftalocianina de molibdeno, ftalocianina  
de níquel, ftalocianina de paladio, ftalocianina de platino, ftalocia-  
nina de plata, ftalocianina de mercurio, ftalocianina de rodio, ftalo-  
5 cianina de iridio, ftalocianina de rutenio, ftalocianina de osmio, --  
ftalocianina de tecnecio o ftalocianina de vanadio-tetrasulfonato, --  
ftalocianina de cobalto-monosulfonato, ftalocianina de cobalto-disul-  
fonato, ftalocianina de manganeso-monosulfonato, ftalocianina de man-  
ganeso-carboxilato, ftalocianina de zinc-monosulfonato, ftalocianina  
10 de titanio-disulfonato, ftalocianina de hafnio-carboxilato, ftalocia-  
nina de torio-dicarboxilato, ftalocianina de estaño-carboxilato, fta-  
locianina de plomo-monosulfonato, ftalocianina de tántalo-monosulfona-  
to, ftalocianina de bismuto-tetrasulfonato, ftalocianina de cromo-car-  
boxilato, ftalocianina de molibdeno-carboxilato, ftalocianina de mo-  
15 libdeno-tetracarboxilato, ftalocianina de níquel-monosulfonato, ftalo-  
cianina de paladio-disulfonato, ftalocianina de paladio-monosulfonato,  
ftalocianina de plata-monosulfonato, ftalocianina de mercurio-tetrasul-  
fonato, ftalocianina de iridio-carboxilato, ftalocianina de rutenio-  
-carboxilato, ftalocianina de iridio-tetrasulfonato, ftalocianina de -  
20 osmio-tridisulfonato, etc.

Se entiende que los ácidos carboxílicos antes menciona-  
dos, los soportes de carbón y los compuestos de ftalocianina metálica  
con sólo representativos de las clases de compuestos que pueden ser em-  
pleados en el presente invento, y que la presente solicitud no está --  
25 limitada a ellos.

El soporte de carbón impregnado con ftalocianina metáli-  
ca, regenerado o rejuvenecido, puede ser utilizado en la conversión de  
compuestos que contienen mercaptanos, presentes en un producto destila-  
do de petróleo. Los compuestos que contienen mercaptanos pueden ser --  
30 ilustrados por compuestos de mercaptano que poseen aproximadamente ---

1 átomo de carbono hasta compuestos de mercaptano que poseen aproximadamente 19 átomos de carbono. Otros compuestos de mercaptano que también pueden estar presentes incluirán los mercaptanos aromáticos tales como tiofenol o tiofenol sustituido o mercaptanos alifáticos de cadena ramificada difíciles de tratar, tales como dodecil terciario-mercaptanos. Ejemplos específicos de mercaptanos que pueden ser convertidos en materiales de disulfuro utilizando el sistema catalizador de lecho sólido regenerado o rejuvenecido del presente invento, incluirán metil-mercaptano, etil-mercaptano, propil-mercaptanos, butil-mercaptanos, pentil-mercaptanos, hexil-mercaptanos, heptil-mercaptanos, octil-mercaptanos, nonil-mercaptanos, decil-mercaptanos, undecil-mercaptanos, dodecil-mercaptanos, tridecil-mercaptanos, tetradecil-mercaptanos, pentadecil-mercaptanos, hexadecil-mercaptanos, heptadecil-mercaptanos, octadecil-mercaptanos, nonadecil-mercaptanos, diversos mercaptobenzotiofenoles, hidroximercaptanos tales como mercaptoestanol, cisteína, tiofenol, isómeros de tiofenol sustituidos con etilo, isómeros de tiofenol sustituidos con metilo. El tratamiento del compuesto que contiene mercaptano en la presencia del soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica, rejuvenecido, se efectuará en un medio que es de naturaleza caústica tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, o cualquier otro material caústico apropiado que incluya compuestos de amonio cuaternario apropiados.

Los siguientes ejemplos se introducen para ilustrar la novedad y utilidad adicional del presente invento, pero no con la intención de limitarlo indebidamente.

EJEMPLO I

En este ejemplo un carbón Norit PKDA expuesto en la Tabla I siguiente fue impregnado con 150 mg de ftalocianina de cobalto-monosulfonato y fue utilizado de modo continuo para convertir compuestos de mercaptano en compuestos de disulfuro, hasta observarse la acumulación de aceite pesado sobre la superficie del soporte de carbón.

TABLA I

10	Densidad aparente, g/cm <sup>3</sup>	0,267
	Ca (por AAS), % en peso	0,56
	Mg (por AAS), % en peso	0,52
	<u>Análisis con espectrógrafo de emisión, % en peso de metal</u>	
15	Fe	0,056
	Ni	0,0022
	V	<0,002
	Mn	0,010
	Cr	0,0053
	Sn	---
	Cu	0,0023
20	Zn	---
	Ti	0,010
	Pb	---
	Na	0,100
	Mo	---
	Co	---
	Si	1,3
25	Al	Diluyente
	Ba	---
	Sr	---

El catalizador de carbón impregnado, agotado, fue humedecido con 5 ml de hidróxido de sodio de 10% Be y fue añadido a un vaso de precipitados que contenía 100 ml de un producto destilado agrario de queroseno que poseía las propiedades físicas de la Tabla II siguiente

te

TABLA II

5	Sulfuro de hidrógeno	2 ppm
	Azufre como mercaptano	390 ppm
	Cobre	0,021 mg/litro
	Indice de acidez <sup>1</sup>	0,001 ml/KOH/g
	Indice de color SAYBOLT <sup>2</sup>	30
10	Densidad API a 15,5°C	42,9
	Densidad a 15,5°C	0,8114
	Destilación	
	Punto de ebullición inicial °C	176
	5	184
15	10	187
	30	196
	50	207
	70	218
	90	236
20	95	243
	Punto de ebullición final °C	254

1. El índice de acidez es determinado por valoración con hidróxido de potasio.

25 2. El índice de color SAYBOLT es medido después de aceleración durante 20 horas.

30 El queroseno fue agitado con el soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica, agotado, en la presencia de aire en condiciones ambientales de presión y temperatura. Las muestras de queroseno fueron retiradas periódicamente, filtradas y analizadas en cuanto a contenido de azufre como mercaptano, exponiéndose dicho análisis

en la Tabla III siguiente

TABLA III

	<u>Tiempo de agitación, minutos</u>	<u>ppm en peso de azufre como mercaptano</u>
5	0	388
	30	81
	60	45
	90	33
10	120	---

Los resultados de la antedicha Tabla III indican que la materia prima de carga de queroseno, tratada, posee 81 ppm de azufre como mercaptano a los 30 minutos y 33 ppm de azufre como mercaptano a los 90 minutos. El lecho de carbón Norit fue recuperado del vaso de precipitados y tratado con agua a 100°C a una presión de 1 atmósfera durante un período de tiempo necesario para disminuir el pH del lecho de soporte de carbón Norit a menos de 9. El lecho fue tratado por un lavado con ácido acético diluido caliente para obtener un pH menor de 7 y subsiguientemente por un lavado con agua hirviendo para eliminar ácido acético en exceso. Luego el carbón Norit fue tratado con vapor de agua a 454°C durante 3 horas a una velocidad de 4 moles de vapor de agua por hora y fue secado en condiciones ambientales. El lecho tratado con vapor de agua fue añadido a un segundo vaso de precipitados que contenía 5 ml de hidróxido de sodio de 10% Be más 100 ml del producto destilado de queroseno indicado en la Tabla II anterior. El queroseno fue agitado con el soporte de carbón no vuelto a impregnar en la presencia de aire en condiciones ambientales de presión y temperatura. Las muestras de queroseno fueron retiradas periódicamente, filtradas y analizadas en cuanto a contenido de azufre como mercaptano, exponiéndose

dicho análisis en la Tabla IV siguiente:

TABLA IV

	<u>Tiempo de agitación, minutos</u>	<u>ppm en peso de azufre como mercaptano</u>
5	0	388
	30	29
	60	20
	90	11
10	120	7

Una segunda porción del lecho de carbón tratado con vapor de agua fue impregnada de nuevo, utilizando técnicas de impregnación conocidas, con catalizador de ftalocianina de cobalto monosulfonato de reciente preparación hasta la extensión en que el soporte de catalizador poseía 150 mg de ftalocianina de cobalto-monosulfonato por 100 cm<sup>3</sup> de carbón Norit. El soporte de catalizador nuevamente impregnado fue humedecido de nuevo con el hidróxido de sodio y añadido a 100 ml del destilado agrio de queroseno que se indica en la Tabla II antedicha. El queroseno fue de nuevo agitado continuamente con el catalizador de carbón nuevamente impregnado en la presencia de aire en condiciones ambientales de presión y temperatura. Se retiraron periódicamente muestras de queroseno, se filtraron y analizaron en cuanto a contenido de azufre como mercaptano, indicándose dicho análisis en la Tabla V siguiente:

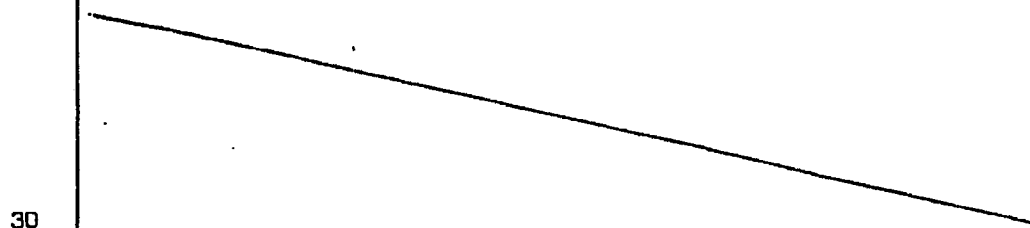


TABLA V

Tiempo de agitación, minutos	ppm en peso de azufre como mercaptano
0	388
30	12
60	6
90	4
120	2

Un análisis de los resultados obtenidos en las Tablas III, IV y V de este ejemplo demuestran la inesperada novedad del presente invento. En la Tabla III la materia prima de carga que contenía mercaptano fue tratada con un catalizador conocido de carbón Norit impregnado con ftalocianina metálica, agotado o grandemente disminuido en su actividad. El contenido en ppm en peso de mercaptano a los 30 minutos era de 81 ppm y de 33 ppm a los 90 minutos. En contraste con la Tabla III, la Tabla IV indica que un soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica, no vuelto a impregnar, y tratado con vapor de agua, dió un valor de 29 ppm en peso de azufre como mercaptano a los 30 minutos y de 11 ppm de azufre como mercaptano después de 90 minutos. Los resultados en la Tabla V fueron obtenidos utilizando el procedimiento para la regeneración del carbón Norit agotado ilustrado en la Tabla III antedicha. El contenido en ppm en peso de azufre como mercaptano de la Tabla V a los 30 minutos fue de 12 ppm y a los 90 minutos sólo de 4 ppm. Esta Tabla ilustra una reducción desde 81 ppm a los 30 minutos (Tabla III) hasta 12 ppm a los 30 minutos (Tabla V) después de la utilización de las técnicas de regeneración del invento antes expuesto. También, este invento es ilustrado por los resultados de obtener sólo 4 ppm de azufre como mercaptano cuando se utilizan las técnicas de regeneración de este invento en contraste con los 33 ppm de azu

fre como mercaptano obtenidos sin la utilización de las técnicas de regeneración de este invento.

EJEMPLO II

En este ejemplo un carbón Hydrodarco agotado impregnado con 150 mg de ftalocianina de cobalto-monosulfonato por 100 cm<sup>3</sup> del carbón Hydrodarco, fue humedecido con 5 ml de hidróxido de sodio de 10% Be y añadido a 100 ml de un producto destilado agrario de queroseno tal como se ilustra en la Tabla II antedicha. El queroseno fue agitado con el sistema catalizador de soporte de carbón, agotado, en la presencia de aire en condiciones ambientes de presión y temperatura. Muestras de queroseno fueron retiradas periódicamente, filtradas y analizadas en cuanto al contenido de azufre como mercaptano, exponiéndose dicho análisis en la Tabla VI siguiente:

15

TABLA VI

<u>Tiempo de agitación, minutos</u>	<u>ppm en peso de azufre como mercaptano</u>
0	390
30	124
60	80
90	64
120	54

20

25

30

El lecho de carbón Hydrodarco impregnado es recuperado y lavado con agua hirviendo a un pH menor de 9, con ácido acético diluido a un pH menor de 7 y finalmente por un lavado con agua hirviendo a 100°C para eliminar ácido acético en exceso. El lecho de carbón lavado es tratado con vapor de agua a una temperatura de 454°C durante un periodo de tiempo que comprende 3 horas a una velocidad de 4 moles por hora de vapor de agua. El sistema catalizador de carbón lavado y

tratado fue ensayado con 100 ml del queroseno indicado en la Tabla II antedicha en un procedimiento de ensayo con agitación, exponiéndose - estos resultados de ensayo en la Tabla VII siguiente:

5

TABLA VII

<u>Tiempo de agitación, minutos</u>	<u>ppm en peso de azufre como mercaptano</u>
0	390
30	23
10 60	12
90	6
120	4

Los resultados expuestos en la Tabla VII muestran que el soporte de carbón no vuelto a impregnar redujo el nivel de contenido de mercaptano desde 124 ppm de azufre, como mercaptano a los 30 minutos en comparación con 23 ppm en peso de azufre como mercaptano durante el mismo intervalo de tiempo de tratamiento, utilizando el sistema catalizador de carbón lavado y tratado con vapor de agua. También, después de 120 minutos de tratamiento utilizando el material de carbón - agotado el contenido en ppm peso de azufre como mercaptano fue de 54 en contraste con los 4 ppm obtenidos utilizando el sistema catalizador de carbón, lavado, tratado y no vuelto a impregnar. Una porción del sistema catalizador de carbón lavado y tratado con vapor de agua fue vuelto a impregnar adicionalmente con catalizador de ftalocianina de cobalto-monosulfonato de reciente preparación hasta una extensión en que el soporte de catalizador poseía 150 mg de ftalocianina de cobalto-monosulfonato por 100 cm<sup>3</sup> de carbón Hydrodarco. Los resultados de ensayar el catalizador vuelto a impregnar, lavado y tratado se exponen en la Tabla VIII siguiente:

30

TABLA VIII

<u>Tiempo de agitación, minutos</u>	<u>ppm en peso de azufre como mercaptano</u>
0	390
30	10
60	5
90	3
120	2

Deberá hacerse observar que la Tabla VIII demuestra que el sistema catalizador de carbón vuelto a impregnar disminuyó adicionalmente el contenido de mercaptano (23 ppm de la Tabla VII a los 30 minutos frente a 10 ppm a los 30 minutos de la Tabla VIII) y disminuyó grandemente el contenido de mercaptano en comparación con la Tabla VI que utilizó el sistema de carbón Hydrodarco agotado. En la Tabla VI, después de 30 minutos de tratamiento, se encontró que los ppm en peso de azufre como mercaptano eran de 124 ppm en comparación con los 10 ppm obtenidos utilizando el catalizador lavado, tratado con vapor de agua y vuelto a impregnar de la Tabla VIII. La disminución de los ppm en peso de azufre como mercaptano a los 30 minutos se realiza en un factor mayor que 10 y este factor es mantenido a lo largo de los 120 minutos del tratamiento del queroseno destilado de petróleo que contiene mercaptanos.

EJEMPLO III

Este ejemplo muestra lo inadecuado que es tratar el catalizador inactivado con vapor de agua de refinería a baja temperatura que está disponible generalmente a una temperatura de aproximadamente 102°C.

En cada uno de los siguientes ensayos comparativos, 100 cm<sup>3</sup> de un catalizador comercial de carbón impregnado con ftalocianina de cobalto-monosulfonato, prematuramente inactivado en el tratamiento

de un producto destilado agrio refractario de queroseno y sometido a un tratamiento de regeneración con vapor de agua, fueron agitados conjuntamente con 100 ml de dicho queroseno en un recipiente de vidrio. La mezcla fue agitada en contacto con aire en condiciones ambientales de temperatura y presión. En el ensayo de agitación, se tomaron periódicamente muestras del queroseno y se analizaron en cuanto a azufre como mercaptano. Aparte de la temperatura del tratamiento de regeneración con vapor de agua, todas las muestras de catalizador fueron tratadas sustancialmente de la misma manera. Por ejemplo, antes del procedimiento de regeneración con vapor de agua, el catalizador inactivado fue lavado previamente, primero con agua hirviendo a un pH menor de 9, luego con ácido acético diluido a un pH menor que 7, y finalmente con agua hirviendo para eliminar ácido acético en exceso. También, antes del ensayo de agitación, el catalizador regenerado con vapor de agua fue humedecido en cada caso con solución de hidróxido de sodio - 10% Be.

Una muestra del catalizador inactivado, denominada en lo que sigue como catalizador A fue regenerada con vapor de agua a 143°C algo superior a la temperatura del vapor de agua típicamente disponible en una refinería. El vapor de agua fue hecho pasar sobre el catalizador durante 1 hora a la velocidad de 4 moles por hora.

Otra muestra del catalizador inactivado, aquí denominada como catalizador C, fue regenerada con vapor de agua a 454°C, siendo hecho pasar el vapor de agua sobre el catalizador durante 1 hora a la velocidad de 4 moles por hora.

Todavía otra muestra del catalizador inactivado fue regenerada con vapor de agua a 143°C, tal como se describe con respecto al catalizador A. En este caso, el catalizador regenerado con vapor de agua fue vuelto a impregnar con ftalocianina de cobalto-monosulfonato por métodos convencionales, para restablecer el nivel de ftalo-

cianina de cobalto-monosulfonato del mismo a 150 mg por 100 cm<sup>3</sup> de base de carbón. Este catalizador regenerado con vapor de agua y vuelto a impregnar es denominado en lo que sigue como catalizador B.

Todavía otra muestra del catalizador inactivado fue regenerada con vapor de agua a 454°C tal como se describe con respecto al catalizador C y el catalizador regenerado con vapor de agua fue -- vuelto a impregnar subsiguientemente para restablecer el nivel de ftalocianina de cobalto-monosulfonato a 150 mg por 100 ml de base de carbón. Este catalizador es denominado en lo que sigue como catalizador D.

Los resultados del ensayo de agitación se especifican en la Tabla IX para una fácil comparación. Los resultados del ensayo de agitación del catalizador de carbón impregnado con ftalocianina de cobalto-monosulfonato, recientemente preparado, se exponen también en la Tabla IX bajo catalizador E. El catalizador empleado, excepto en la inactivación, era sustancialmente el mismo que los catalizadores de los precedentes ejemplos, y el ensayo de agitación se efectuó de la manera descrita. Este ejemplo se presenta para resaltar la mejora de regeneración que resulta de practicar el presente invento.

TABLA IX

<u>Tiempo de agitación, minutos.</u>	<u>Azufre como mercaptano, ppm en peso</u>				
	<u>Cat. A</u>	<u>Cat. B</u>	<u>Cat. C</u>	<u>Cat. D</u>	<u>Cat. E</u>
0	398	398	398	398	398
30	60	41	25	20	17
60	41	24	19	15	10
90	34	17	11	9	6
120	30	14	10	5	4

Se considera que la naturaleza refractaria del producto destilado agrio de queroseno tratado resulta de una mezcla compleja --

de compuestos aromáticos oxigenados presentes en el producto destilado de queroseno y formados durante el tratamiento del mismo. Dicha mezcla compleja fue condensada a partir de los líquidos de lavado, con vapor de agua a alta temperatura y fue analizada. Se deduce que el líquido orgánico condensado comprendía un aceite de ácido carboxílico y un aceite fenólico, incluyendo fenoles con contenido de grupos carbonilo. El líquido orgánico tenía el siguiente análisis:

	$d_{20}^{20}$	0,914
10	% C	85,0
	H	10,7
	O	2,4
	N	0,2
	S	0,65
15	Cl	< 0,2

Es evidente que si bien la técnica anterior puede hacer referencia a una regeneración con vapor de agua, está claro de los datos experimentales que anteceden que los métodos anteriores no eran eficaces en todos los casos. Es evidente también que el mero hecho de aumentar la temperatura del vapor de agua no efectúa necesariamente una mejora en el procedimiento de regeneración. Sólo se logró una regeneración eficaz al apartarse sustancialmente de los métodos de regeneración con vapor de agua, siendo aumentada la temperatura del vapor de agua en un factor de 3 ó 4.

- REIVINDICACIONES -

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:

1.<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la regeneración de un sistema catalizador que comprende un soporte de carbón impregnado con ftalocianina metálica que está inactivado como resultado del tratamiento de un producto destilado de petróleo con material caústico y oxígeno o aire en la presencia de dicho soporte, en el que los mercaptanos son convertidos sustancialmente en disulfuros, comprendiendo dicho procedimiento lavar dicho soporte de carbón con agua líquida y con un ácido carboxílico a una temperatura de 93°C a 177°C para extraer materia-  
los caústicos e hidrocarbonados a una temperatura de 1 a 100 atmósferas, caracterizado por tratar dicho soporte de carbón lavado con vapor de agua recalentado a una temperatura de 343°C a 538°C a una presión de 1 a 100 atmósferas, y volver a impregnar el soporte de carbón tratado con vapor de agua en condiciones de nueva impregnación con desde aproximadamente 0,001 a 10,00% en peso de un compuesto de ftalocianina metálica.

2.<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1.<sup>a</sup>, en que el ácido carboxílico se selecciona de ácido acético, ácido acético glacial, y ácido pelargónico.

3.<sup>a</sup>.- El procedimiento de las reivindicaciones 1.<sup>a</sup> ó 2.<sup>a</sup>, en que las condiciones de nueva impregnación incluyen una temperatura de 24°C a 38°C y una presión de 1 a 100 atmósferas.

4.<sup>a</sup>.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1.<sup>a</sup> a 3.<sup>a</sup>, en que el carbón se deriva de carbón de lignito o carbón bituminoso o de orígenes vegetales.

5ª.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en que el compuesto de ftalocianina metálica es ftalocianina de cobalto o ftalocianina de vanadio.

5 6ª.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en que el soporte de carbón tratado es secado en condiciones de secado antes de impregnación con el compuesto de ftalocianina metálica.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en que las condiciones de secado incluyen una temperatura de 454°C a 343°C y una presión de 1 a 100 atmósferas.

8ª.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que el sistema catalizador regenerado resultante es utilizado para el tratamiento de compuestos que contienen azufre.

9ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE UN SISTEMA CATALIZADOR".

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

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

Madrid, 15. OCT. 1975

P.A.

25  
Alberto de Elizaburu  
Por Poderes 

30