



| | | | |
|-------|----------|-------------------------------------|-------|
| 19 ES | 11 21 | NÚMERO 463.159 | 10 A3 |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION 13-10-1977 | |

PATENTE DE INTRODUCCION

| | |
|------------------------|--|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G // B01J |
|------------------------|--|

| |
|--|
| 54 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN METODO PARA LA REACTIVACION DE CATALIZADORES DE REFORMACION QUE CONTIENEN IRIDIO" |
|--|

| |
|---|
| 59 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION EE.UU., 16-8-1973, Nº 3.939.061 |
|---|

| |
|--|
| 71 SOLICITANTE (S) EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY (U.S. 388.741) |
|--|

| |
|---|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE Linden, Nueva Jersey, EE.UU. |
|---|

| |
|------------------|
| 72 INVENTOR (ES) |
|------------------|

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

| |
|--|
| 74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-67.144) |
|--|

JGA

1 Los catalizadores de doble función y sus usos en varios procesos para la conversión de hidrocarburos son bien conocidos en la industria de refinación del petróleo.

5 Los catalizadores de reformación se reconocen como de doble función, el compuesto catalizador incluyendo un componente que comprende un metal o metales o un compuesto o compuestos de los mismos (por lo general, un óxido o sulfuro), proporcionando una función de hidrogenación-des-
10 hidrogenación y un componente ácido proporcionando una función de isomerización. Los metales nobles del grupo del platino o del Grupo VIII (rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino), han sido reconocidos como con una excelente actividad de hidrogenación-deshidrogenación y a pesar de su
15 costo, el platino ha sido reconocido como con la combinación de propiedades que lo hace particularmente adecuado como el componente de hidrogenación-deshidrogenación para las operaciones de reformación. Por lo tanto, los catalizadores empleando el platino combinado con una base de óxidos inorgánicos, particularmente alúmina, se han empleado ampliamente
20 en las operaciones de reformación comerciales. Más recientemente se han mezclado los promotores que incluyen otros metales nobles del Grupo VIII por ejemplo, iridio con el platino. Se han agregado otros metales como el renio, plomo, germanio, estaño y los metales de tierras raras y del Grupo
25 III, etc., al platino para fomentar una o más de las características que debe poseer un catalizador de reformación bueno, a saber, actividad, selectividad, mantenimiento de la actividad y estabilidad del rendimiento. Por lo general, se agregan proporciones menores de un halógeno, por ejemplo,

1 cloro, fluor, bromo y lo similar para fomentar la función
ácida que requieren tales catalizadores.

5 En la reformación catalítica así como en los
otros procesos de conversión de hidrocarburos, la activi-
dad del catalizador declina gradualmente debido a la acumu-
lación de depósitos de carbón en el catalizador. Durante
la operación, la temperatura del proceso puede elevarse
gradualmente para compensar esta pérdida de actividad. Sin
embargo, eventualmente la parte económica nos dicta la ne-
cesidad de reactivar el catalizador de esa manera "inacti-
vado". Se logra la reactivación en parte sometiendo al ca-
talizador a una atmósfera oxidante para remover los depó-
sitos de carbón por combustión a unas condiciones contro-
ladas. La etapa de combustión de por sí se le hace referen-
cia en general como "regeneración" y puede llevarse a ca-
bo en uno o más ciclos. A menudo, una concentración de oxí-
geno a baja temperatura, por ejemplo, con una temperatura
anterior de la llama dentro de la escala de alrededor de
427-538° centígrados, seguida por una combustión secunda-
ria con concentraciones de oxígeno incrementadas al agotar-
se el coque del catalizador. Las temperaturas máximas que-
dan dentro de una escala por lo general no mayor de alre-
dedor de 593° centígrados o 649° centígrados, pero prefe-
rentemente son mucho mayores para evitar la sinterización
del catalizador. Es práctica de la técnica previa después
del periodo de combustión tratar ulteriormente el cataliza-
dor con halógeno por ejemplo, cloro, para el objeto de res-
taurar la actividad deseada, ocasionada en parte por la pér-
dida de su función ácida, y volver a dispersar los crista-
litos metálicos o aglomerados que se han producido en las

1 superficies del catalizador. Al tratarse con halógeno, se
agrega oxígeno para incrementar la velocidad de la disper-
sión de los metales.

5 Desde hace tiempo se conoce que los catalizado-
res de metales del grupo del platino se desactivan por va-
rias razones, algunas de las cuales han sido especificadas.
La pérdida grave de actividad, sin embargo, se debe a la
tendencia de estos metales a formar agregados mayores o
aglomerados. Por lo tanto, en tanto se aumenta el tamaño
10 de los aglomerados, resulta una disminución progresiva de
la actividad catalítica. El metal de iridio no solamente
muestra una conducta similar sino que adicionalmente, exhi-
be una tendencia aguda para que se aglomere en cristalitas
grandes en que los óxidos a menudo están mezclados con el
15 metal aglomerado en la superficie del catalizador. La ac-
tividad de tales catalizadores se disminuye substancialmen-
te como resultado de la dispersión del metal en la superfi-
cie catalítica.

20 En el tratamiento de catalizadores de reformación
convencionales (es decir, catalizadores de platino o pala-
dio), un lecho del catalizador inactivado se pone simplemen-
te en contacto con una corriente que comprende una mezcla
de oxígeno (aire) y halógeno, producida fuera de sitio o en
su sitio, en condiciones de tratamiento apropiadas y se con-
25 tinua el tratamiento hasta el punto de presencia del halóge-
no en la salida, momento en que se vuelve a dispersar el me-
tal eficazmente. Al mismo tiempo, el halógeno perdido del
catalizador durante el curso de la operación de reformación
se substituye, restaurando eficazmente la función ácida de-
30 seada en el catalizador. Sin embargo, con los catalizadores

1 que contienen iridio la redispersión del metalo metales
es mucho más difícil y en la práctica presente continúa
después de la presencia del halógeno en la salida. Sin em-
bargo, en las operaciones comerciales, esto es bastante
5 caro debido a que se desea disminuir al mínimo el periodo
de tiempo en que el equipo está expuesto a los gases corro-
sivos; y el tiempo prolongado requerido para el tratamien-
to adicional es pesado para el costo del proceso. Más aún,
requiere la depuración del halógeno del gas de salida o
10 de cola, por ejemplo, con sosa cáustica. El halógeno resul-
tante no puede desfogarse a la atmósfera, y la sosa cáusti-
ca gastada, particularmente después de la absorción no pue-
de pasar por el drenaje, ni a ríos o corrientes. Por lo
tanto, además del tiempo de tratamiento adicional y los
15 problemas de corrosión de la unidad adicionados, los pro-
blemas de contaminación y de desecho hacen no deseable en
una operación comercial el tratamiento más allá del momen-
to en que se nota la presencia del halógeno en la salida.

El acto de estar presente el halógeno a la sali-
da, para el objeto de la presente invención se define como
20 el punto en tiempo que no exceda media hora, preferentemen-
te que no exceda alrededor de un cuarto de hora y de mayor
preferencia se define como el punto en tiempo cuando la con-
centración del halógeno en el gas de salida o el gas del
25 lado de la salida del lecho catalizador se hace igual a la
concentración del halógeno del gas de entrada o del gas in-
troducido adentro del lecho del catalizador. Cuando una mez-
cla gaseosa que contiene halógeno se introduce de esa mane-
ra adentro del lecho del catalizador, se alcanza un punto
30 en tiempo cuando la concentración del halógeno que sale de

1 la cola del lecho del catalizador ha sufrido una elevación
relativamente rápida y ha iniciado la proximación a la con-
centración del halógeno en el gas que se esté introduciendo
5 do por la entrada del lecho. Es bien sabido que cuando se
trata de un lecho del catalizador con halógeno, después de
un periodo de tiempo una concentración pequeña del halógeno
no aparecerá en el gas de salida. Después de la primera
presencia del halógeno, la concentración al principio lentamente
10 pero enseguida aumentando rápidamente hasta que se
alcanza una concentración máxima de tiempo en que la concentración
del halógeno en el gas de salida se hace igual a la concentración
del halógeno en el gas de entrada. Esta es una respuesta cromatográfica
15 típica observada comúnmente en sistemas en que se absorbe o se desorbe un
componente gaseoso en un lecho de sólidos de elevada área superficial.
En cualquier caso en virtud del mejor método para poner en práctica
la invención presente, los tratamientos con halógeno se continúan en el
punto en tiempo en que la concentración del halógeno en el gas de salida
20 se hace igual que la concentración del halógeno en un gas de entrada.

Oxígeno adicional, para el objeto de la presente invención quiere decir
oxígeno inyectado o agregado por sí durante la reacción o inyectado o
25 agregado con los reactivos introducidos durante la reacción, en oposición de la
generación o liberación que pudiera ocurrir in situ por la transición de la
carga del catalizador de una forma o de otra.

30 Un objeto de la presente invención es el de proporcionar un proceso nuevo y
novedoso para la reactivación

1 de catalizadores que comprenden iridio o iridio como un
componente de una combinación multimetálica, particularmen
te una que incluye iridio tanto como platino mezclados uno
5 con otro y con otros componentes metálicos, que se desacti-
va en las operaciones del proceso de conversión de hidro-
carburos particularmente en las operaciones de reformación.
Este objeto puede lograrse de acuerdo con la pre-
sente invención en que se ha descubierto inesperadamente
que un catalizador o un lecho de catalizador que comprende
10 un compuesto de un metal de iridio (o compuesto del mismo),
de la Tabla Periódica de los Elementos (E. H. Sargent and
Company, Derechos de Autor 1962 Dynaslide Company), o mez-
cla de dicho metal con otros metales, particularmente pla-
tino, o mezclas de iridio y de platino con otros metales,
15 halógeno y un óxido inorgánico poroso refractario puede
reactivarse después de su desactivación por el depósito de
coque en el mismo, la posible pérdida del contenido de ha-
lógeno y la aglomeración del metal o metales tal como puede
ocurrir en una operación de reformación y logrando ésto sin
20 la necesidad de tratar el catalizador durante un periodo
más ni notablemente mayor del punto de igualamiento del ha-
lógeno en el gas de salida con el de entrada. En una etapa
inicial, los depósitos de coque acumulados se remueven del
catalizador o del lecho del catalizador por combustión con
25 un gas que contiene oxígeno o gases a una temperatura no
substancialmente en exceso de alrededor de 454° centígrados,
y preferentemente no en exceso de alrededor de 399° centí-
grados. Un lecho del catalizador ya agotado el coque en que
el iridio del catalizador está aglomerado no más de alrede-
30 dor del setenta por ciento por peso de cristalitas con la-

1 dos (suponiendo un cristalito cúbico), mayor de alrededor
de 50 Å, se pone en contacto en una multiplicidad de ci-
clos, un ciclo inicial que incluye en serie (i) poner en
5 contacto el catalizador ya exento del coque con un gas re-
ductor, preferentemente una corriente de hidrógeno o un gas
que contenga hidrógeno a una temperatura y tiempo suficien-
te para reducir una porción substancial del iridio y (ii)
poner en contacto el catalizador reducido, hasta pero no
10 substancialmente excediendo el punto en que la concentra-
ción del halógeno en el gas de salida es igual a la con-
centración del halógeno en el gas de entrada con un gas
que comprende halógeno o un precursor de halógeno que no
incluye concentraciones importantes de oxígeno molecular
15 adicionado, en su caso, a una temperatura suficiente para
volver a dispersar los aglomerados y reducir el tamaño de
su cristalito promedio y los ciclos subsiguientes que in-
cluyen en serie la reducción que se define en la etapa (i)
anterior y la halogenación que se define en la etapa (ii),
20 anterior con o sin la adición de oxígeno molecular. Pre-
ferentemente, después de la redispersión, el metal o meta-
les del catalizador incluyendo iridio, se dispersa atómica-
mente o el tamaño promedio de los cristalitos después de
la redispersión no tienen más de 12 Å, y preferentemente
no más de alrededor de 5 por ciento del iridio está presen-
25 te en el catalizador como aglomerados de un tamaño de cris-
talito mayor de alrededor de 50 Å.

Al llevar a cabo la combustión del coque, es de-
seable que la concentración del oxígeno, la temperatura y
el tiempo de contacto sean insuficientes para aglomerar to-
talmente el metal o metales del catalizador. Preferentemen-

1 te, la temperatura de la combustión no deberá permitirse
exceder alrededor de 454° centígrados, de mayor preferen-
cia 399° centígrados, y la concentración de oxígeno y el
5 tiempo de contacto con un lecho catalizador se controla
de manera que no más de alrededor de setenta por ciento
por peso del iridio en dicho catalizador se aglomere a ta-
maños de cristalito mayores de alrededor de 50 Å. Después
de la combustión del coque y antes de la reducción es esen-
10 cial que el catalizador exento de coque no se ponga en con-
tacto con un gas que contiene oxígeno y substancialmente
exento de halógeno a temperaturas en exceso de aquéllas em-
pleadas en la operación de combustión.

También es esencial que el catalizador exento de
coque, después de su reducción en cualquier ciclo determi-
15 nado, no se ponga en contacto con un gas que contiene oxí-
geno, y substancialmente exento de halógeno a una tempera-
tura suficiente para aglomerar ulteriormente el iridio en
el catalizador antes de una etapa de redispersión de haló-
geno. Al llevar a cabo la redispersión del metal o metales
20 del catalizador, durante el tratamiento con halógeno, es
necesario mantener el halógeno o el gas que contiene haló-
geno a una temperatura de por lo menos 454° centígrados pa-
ra obtener una redispersión notable.

La presente invención tiene utilidad particular
25 en la reactivación de reformación que contienen iridio,
sensibles al oxígeno y parcialmente aglomerados. Con los
catalizadores de iridio inactivados, es decir, catalizado-
res de platino-iridio, el método de la técnica previa de
tratamiento con halógeno y aire inmediatamente después de
30 un tratamiento oxidante da por resultado muy poca reactivación.

1 vación aún cuando se trata un lecho del catalizador mucho
más allá del punto en que la concentración del halógeno en
el gas de salida sea igual a la del gas de entrada. Sola-
mente una pequeña disminución del tamaño total del cris-
5 talito de los aglomerados se obtiene. El tamaño del cris-
talito del metal no se reduce generalmente al tamaño del
cristalito que existe en el catalizador inicial antes de
su uso, a menos de que la cantidad del oxígeno presente
con el haluro sea menor de 10 por ciento por volúmen, y
10 preferentemente 1 por ciento por volúmen, y también menos
de que el catalizador tenga forma reducida en el momento
de su tratamiento con halógeno. Por ejemplo, cuando un ca-
talizador de iridio en aluminio que contiene un elevado
porcentaje de cristalitas grandes de iridio se trata sin
15 su reducción con una mezcla de uno por ciento de cloro en
aire durante varias horas, se lleva a cabo muy poca redis-
persión del iridio. La presencia de los cristalitas metáli-
cos grandes da a los catalizadores una actividad relativa-
mente baja, Sin embargo, subsiguientemente a la reducción
20 el tratamiento del mismo catalizador de manera similar con
una mezcla gaseosa que contiene uno por ciento de cloro y
la parte restante es un gas inerte dará un catalizador ac-
tivo. Sin embargo, aún bajo condiciones óptimas, no es po-
sible reactivar el catalizador suficientemente para re-
25 gresarle hasta su estado original de actividad elevada a
menos de que el catalizador se trate durante períodos no-
tablemente grandes, generalmente dentro de una escala de va-
rias horas de duración.

30 Sin embargo, ahora se ha descubierto que los le-
chos de catalizadores que contienen iridio inactivados pue-

1 den tratarse y regresar los catalizadores hasta su activa-
ción elevada original sin la extensión del periodo de tra-
tamiento más allá del punto en que la concentración del ha-
lógeno en que el gas de salida es igual a la del gas de en-
5 trada. La presente invención de esa manera se basa en el
descubrimiento, respecto al tratamiento de lechos de cata-
lizador parcialmente aglomerado de tal naturaleza con haló-
geno, por ejemplo, cloro, que contiene oxígeno molecular
aún en una concentración muy baja o pequeña, ese daño del
10 catalizador en algunas partes del lecho puede resultar a
las temperaturas elevadas de tratamiento que son esencia-
les para redispersar eficazmente el metal o metales del ca-
talizador. Por ejemplo, cuando un gas comprende, por ejem-
plo, uno por ciento de cloro, uno por ciento de oxígeno y
15 noventa y ocho por ciento por volumen de un gas inerte tal
como helio se pasa a través de un lecho de catalizador par-
cialmente aglomerado, es decir, platino-iridio disperso en
una alúmina, previamente sometido a la combustión en oxíge-
no para remover el coque y subsiguientemente reducido con
20 hidrógeno, el efecto total inicialmente es uno que es bas-
tante perjudicial al catalizador. Por lo tanto, en un primer
tiempo después de la introducción de la mezcla gaseosa, un
examen de las porciones del catalizador tomadas de distin-
tas localizaciones en el lecho muestra que los metales del
25 catalizador dentro del lecho más cercanos a la entrada ini-
cial del gas están bien dispersos en tanto que en agudo con-
traste, aquél más cerca de la salida del gas están bastante
más aglomerados. Al pasar el tiempo, se encuentra que con
un tratamiento continuado el catalizador más cerca a la sa-
30 lida empieza a mejorar pero nunca por lo menos hasta el mo-

1 mento del punto en que la concentración del cloro en la sa-
lida es igual a la concentración del gas de entrada, se
dispersan los metales en el mismo tan bien como los del ca-
talizador más cerca de la entrada del gas. La experimenta-
5 ción ha mostrado que el catalizador más cerca de la entra-
da del gas absorbe la mayor parte del cloro de la mezcla
gaseosa, dejando el lado de salida del gas del lecho ex-
puesto a un gas que contiene una concentración de cloro re-
lativamente baja y a la inversa a una concentración de oxí-
10 geno relativamente elevada. El resultado es que la porción
inicial de la entrada de gas dentro del lecho redispersan
los metales del catalizador en tanto que en el otro extre-
mo del lecho los metales del catalizador no se redispersan
sino de hecho están por lo general aún más aglomerados (un
15 porcentaje mayor de iridio está presente en la forma de
cristalitos que pueden detectarse con un análisis de refrac-
ción de rayos X - mayores de 50 \AA , el lado de un supuesto
cristalito cúbico), que cuando se inicio el periodo de reac-
tivación.

20 Se encontró que si un catalizador parcialmente
aglomerado, pre-reducido con hidrógeno, se pusiera en con-
tacto con cloro (es decir, uno que no contiene oxígeno),
no ocurrirían daños adicionales al catalizador en el lado
de salida del lecho, y que el contacto continuado con cloro
25 hasta el momento del punto en que la concentración del clo-
ro en el gas de salida era igual a la del gas de entrada,
de hecho, da por resultado en una reactivación total del ca-
talizador. También se encontró que los ciclos repetidos de
tratamiento con hidrógeno y cloro, continuados hasta el pun-
30 to en que la concentración del cloro en el gas de salida era

1 igual a la del gas de entrada, aumentaría progresivamen-
te la actividad del catalizador haciendo que se aproxima-
ra mucho a la de un catalizador nuevo. Las razones del
efecto benéfico de una reducción subsiguiente con hidróge-
5 no del catalizador y la cloración subsiguiente (es decir,
un segundo ciclo adicional o ciclos), no se comprenden de-
masiado bien. Sin embargo, se considera que la reducción
con hidrógeno regresa los metales a su estado metálico o
reducido original (contrariamente a por ejemplo, un cloru-
10 ro o cloruros de iridio, y/o óxido u óxidos de iridio) en
cuyo caso el estado de metal es más receptivo para volver
a dispersarse con el tratamiento de cloro. En cualquier ca-
so, es sabido que el tratamiento con hidrógeno subsiguien-
te no daña ni vuelve a inactivar el catalizador activado en
15 la parte delantera del lecho. El efecto neto del tratamien-
to cíclico es que al volverse a introducir el cloro, des-
pués del tratamiento con hidrógeno, el metal o metales en
el catalizador inactivado en la parte posterior del lecho
se dispersa por lo general, aproximándose mucho la activi-
20 dad del catalizador en el punto en que la concentración del
cloro en el gas de salida sea igual a la del gas de entrada
al completarse los ciclos repetidos a la del catalizador
nuevo. En las operaciones comerciales prácticas, se ha en-
contrado que el catalizador parcialmente aglomerado puede
25 en la mayoría de los casos, regenerarse de manera substan-
cialmente completa después de solamente dos ciclos del tra-
tamiento con hidrógeno y cloro.

Regeneración

30 Una etapa esencial en la práctica del presente pro-
ceso es la de remover los depósitos de carbón o de coque

1 del catalizador ensuciado con coque, tal como ocurre típicamente en la reformación en que se ensucia el catalizador de reformación con coque o depósitos de carbón.

5 Un reactor (que constituye una zona de reacción) que contiene un lecho de catalizador, habiendo alcanzado el último un grado objetable de desactivación debido al depósito de coque en el mismo, primeramente se prueba de los vapores de hidrocarburos con un gas inerte o no reactivo, por ejemplo, helio, nitrógeno o gas de chimenea. El coque
10 o los depósitos de carbón enseguida se queman del catalizador poniéndolo en contacto con un gas que contiene oxígeno a condiciones controladas, es decir, la temperatura de combustión y la duración del tratamiento se controlan para evitar convertir más de alrededor del 70 por ciento por peso del iridio del catalizador en aglomerados con tamaños
15 de cristalitas mayores de alrededor de 50 Å. De manera deseable, la operación de combustión se lleva a cabo a temperaturas generalmente menores de alrededor de 454° centígrados, y preferentemente menores de alrededor de 399° centígrados. La temperatura de la combustión se controla controlando la concentración del oxígeno y la temperatura del
20 gas de entrada, esto tomando en consideración desde luego, la cantidad de coque que se vaya a quemar y el tiempo deseado con el fin de completar la combustión. Típicamente, el catalizador se trata con un gas que tiene una presión parcial de oxígeno de por lo menos alrededor de 0,0068 kilogramos por centímetro cuadrado y preferentemente dentro de la escala de desde alrededor de 0,02 hasta alrededor de
25 0,013 kilogramos por centímetro cuadrado, para proporcionar una temperatura dentro de la escala de desde 302° hasta al-

1 - rededor de 454° centígrados durante el tiempo suficiente
para remover los depósitos del coque. La remoción del co-
que por combustión puede lograrse introduciendo primeramen-
te solo oxígeno suficiente para iniciar la combustión en
5 tanto se mantiene una temperatura en la parte baja de es-
ta escala, y aumentando gradualmente la temperatura en tan-
to se hace avanzar el frente de la flama mediante la inyec-
ción de oxígeno adicional hasta que la temperatura haya
llegado a su óptima. La mayoría del coque puede removerse
10 fácilmente de esta manera. Por ejemplo, un catalizador ob-
tenido de una operación de reformación convencional conte-
niendo típicamente desde alrededor de 1 hasta 20 por ciento
por peso de coque depositado en el mismo, basado en el ca-
talizador total, puede quedar exento del coque de esta ma-
15 nera. Por lo general, la cantidad del coque puede reducir-
se hasta alrededor de 0,1 por ciento por peso con presio-
nes parciales de oxígeno como se ha descrito, necesitando
por lo general desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de
48 horas y preferentemente desde alrededor de 0,5 hasta
20 alrededor de 20 horas.

De acuerdo con el mejor método para poner en prác-
tica la presente invención, por lo menos dos y por lo gene-
ral hasta alrededor de cinco o más ciclos de reducción con
hidrógeno y tratamiento de halogenación en serie se requie-
25 ren para reactivar los catalizadores de reformación hasta
su estado original de actividad o aproximándose a la acti-
vidad del catalizador nuevo después de haber sido quemados
los depósitos de carbón o el coque del catalizador. Prefe-
rentemente, se emplean de desde alrededor de 2 hasta alre-
30 dedor de 3 ciclos del tratamiento de halogenación y reduc-

1 - ción con hidrógeno en serie después de quemar el carbón,
para tratar los catalizadores parcialmente aglomerados que
resultan de operaciones del proceso de conversión de hidro-
carburos típico. El proceso de la presente invención pue-
5 de, en cualquier caso, considerarse convenientemente como
un proceso en sí útil para la reactivación de catalizado-
res parcialmente aglomerados, sucios con coque, exentos ya
de halógeno de cualquier fuente, particularmente procesos
de conversión de hidrocarburos y más en particular catali-
10 zadores de iridio parcialmente aglomerados, sucios con co-
que y exentos de hidrógeno.

Reducción

Después de la remoción del coque por combustión,
el oxígeno puede, si se desea purgarse de la zona de reac-
15 ción por la introducción de un gas inerte o no reactivo,
es decir, nitrógeno, helio o gas de chimenea, para elimi-
nar el peligro de una combinación explosiva formada del
hidrógeno y del oxígeno. Un gas reductor, particularmente
un gas que contiene hidrógeno o hidrógeno generado in situ
20 o ex situ, de esa manera se introduce primero dentro de la
zona de reacción y se pone en contacto con el catalizador
ya exento de coque, antes de ponerse en contacto con un gas
que contiene oxígeno substancialmente exento de halógeno a
una temperatura suficiente para aglomerar ulteriormente el
25 iridio en dicho catalizador, a una temperatura dentro de
la escala de desde alrededor de 204° centígrados hasta al-
rededor de 593° centígrados y preferentemente desde alre-
dedor de 343° hasta alrededor de 510° centígrados, sufi-
ciente para llevar a cabo la reducción de una porción subs-
30 tancial del componente o componentes metálicos de hidroge-

1 nación-deshidrogenación, contenidos en los catalizadores.
Las presiones no son críticas, pero típicamente quedan
dentro de la escala de desde alrededor de 0,34 hasta alre-
5 dedor de 6,8 atmósferas. Convenientemente el gas empleado
comprende desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 50 por
ciento de hidrógeno, siendo el resto del gas substancial-
mente puro desde luego, es adecuado pero es bastante caro
y por lo tanto no necesita emplearse, La concentración del
10 hidrógeno es en el gas de tratamiento y la duración nece-
saria de dicho tratamiento así como la temperatura del tra-
tamiento están interrelacionados, pero generalmente el
tiempo de tratamiento del catalizador con una mezcla gaseo-
sa tal como la descrita queda dentro de una escala de des-
de alrededor de 0,1 hora hasta alrededor de 48 horas, y
15 preferentemente de desde alrededor de 0,5 hasta alrededor
de 24 horas a las temperaturas de mayor preferencia.

Halogenación

Antes de la introducción del halógeno, puede pur-
garse el hidrógeno de la zona de reacción, si se desea,
20 convenientemente mediante el uso de un gas inerte o no reac-
tivo tal como helio, nitrógeno o gas de chimenea. Enseguida
la etapa de halogenación se lleva a cabo inyectando haló-
geno o un componente de halógeno que se descompondrá en su
lugar y liberará halógeno, por ejemplo, cloro, bromo,
25 fluor o yodo en las cantidades deseadas, dentro de la zona
de reacción y en contacto con el catalizador reducido. El
gas generalmente se introduce como halógeno o una mezcla
gaseosa que contiene halógeno, dentro de la zona de refor-
mación y en contacto con el catalizador reducido a una tem-
30 peratura dentro de la escala de 454° centígrados hasta al-

1 rededor de 621° centígrados y preferentemente de 482° has-
ta alrededor de 538° centígrados. La introducción puede
continuar hasta el punto en que la concentración del ha-
lógeno en el gas de salida sea igual a la del gas de entra-
5 da. La concentración del halógeno no es crítica y puede
quedar dentro de una escala, por ejemplo, desde pocas par-
tes por millón hasta gas de halógeno esencialmente puro.
Convenientemente, el halógeno, por ejemplo, cloro, se in-
troduce en una mezcla gaseosa en que el halógeno está con-
10 tenido en una concentración dentro de una mezcla o escala
de desde alrededor de 0,01 por ciento molar hasta 10 por
ciento molar, y preferentemente desde alrededor de 0,1 por
ciento molar hasta alrededor de 3 por ciento molar.

La presencia de cualquier oxígeno en el gas de
15 tratamiento de halógeno por lo general completa el proceso
debido a la necesidad de purgar el oxígeno por razones de
seguridad antes de la introducción intermitente de hidró-
geno. Además, la presencia del oxígeno disminuye la efica-
cia de la regeneración cuando se trata hasta el punto en
20 que la concentración del halógeno en el gas de salida es
igual a la del gas de entrada, particularmente durante el
ciclo inicial de tratamiento. Sin embargo, la redispersión
es posible, aún durante el ciclo inicial del tratamiento
en la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno pero la
25 eficacia de la redispersión se disminuye en proporción a
la cantidad de oxígeno que está presente. Se ha encontrado
que en el tratamiento de un lecho del catalizador más allá
del punto en que la concentración del halógeno en el gas
de salida es igual a la del gas de entrada, sin embargo,
30 que una vez que se haya absorbido suficiente halógeno todo

1 el catalizador que constituye el lecho, poco o nada de da-
ño se lleva a cabo subsiguientemente mediante un trata-
miento adicional con un gas de tratamiento de halógeno con-
teniendo oxígeno. Por lo tanto, se ha encontrado que la
5 presencia del halógeno protege al catalizador de daño ul-
terior por su contacto con oxígeno a la temperatura rela-
tivamente elevada requerida para el tratamiento. Por lo
tanto, el oxígeno presente en el gas de tratamiento no
dañará el catalizador ya halogenado, pero aún tendrá cier-
10 to efecto adverso en el catalizador que no esté halogena-
do, un estado inevitable cuando solamente se trata hasta
el punto en que la concentración del halógeno en el gas
de salida es igual al del gas de entrada. Por lo tanto,
ésto significa que la presencia del oxígeno en el gas de
15 tratamiento de halógeno será más perjudicial al cataliza-
dor en la cola del reactor durante un tratamiento inicial
que en un tratamiento subsiguiente. A la inversa ésto sig-
nifica que la presencia de oxígeno en el gas de tratamien-
to de halógeno será menos perjudicial al catalizador en:
20 la cola del reactor en un tratamiento subsiguiente en com-
paración con el tratamiento inicial debido al halógeno ab-
sorbido previamente por el catalizador que protegerá al
catalizador de su exposición de oxígeno. Por lo tanto, es
deseable excluir esencialmente el oxígeno durante el primer
25 ciclo del tratamiento de halógeno del catalizador. En los
ciclos subsiguientes de tratamiento con halógeno, sin em-
bargo, debido al efecto de pasivación del primer ciclo de
tratamiento con halógeno, la presencia del oxígeno se hace
menos perjudicial al catalizador y su presencia puede tole-
30 rarse en el segundo y subsiguientes ciclos de tratamiento

1 del catalizador con halógeno y en ciertos casos pueden
agregarse deliberadamente pequeñas cantidades de oxígeno
al halógeno.

5 El objeto de tratamiento de hidrógeno es reducir
el componente o componentes metálicos de hidrogenación-des-
hidrogenación hasta su estado metálico. El tratamiento sub-
siguiente de halogenación dispersará más eficazmente los
metales. El objeto del tratamiento de halogenación, por
otra parte, es reducir el tamaño promedio del cristalito
10 del componente de hidrogenación-deshidrogenación del cata-
lizador, es decir, el iridio o mezclas del iridio con
otros componentes metálicos que durante una serie de refor-
mación y regeneración por lo general aumentan su tamaño
(tamaño de un supuesto cristalito cúbico), hasta un valor
15 mayor de 50 \AA , a menudo a tamaños dentro de la escala de
alrededor de 150 \AA o mayores, en cuyo estado el cataliza-
dor se tornó por lo menos suficientemente desactivado para
ser empleado más de manera económicamente atractiva sin
su reactivación. Con el fin de restaurar su actividad a
20 una similar a un catalizador nuevo, la porción del iridio
existe como aglomerados grandes de iridio u óxidos de iri-
dio tienen que dispersarse hasta un tamaño de cristalito
menor de alrededor de 50 \AA , preferentemente a tamaños de
cristalito hasta de 11 y 12 \AA , que se aproximan al tamaño
25 de cristalito del metal catalizador nuevo, que contiene me-
tal esencialmente disperso de manera atómica.

Los materiales que contienen halógeno adecuados
para el objeto de esta invención incluyen halógeno libre,
es decir, cloro, bromo, fluor, yodo y lo similar y que in-
30 cluyen los haluros de hidrógeno, es decir, cloruro de hi-

1 drógeno y precursores de haluros; es decir, compuestos de
halógeno del tipo que se descompone fácilmente en su lugar
para liberar halógenos. Los compuestos preferentes que con-
5 tienen halógeno incluyen los haluros orgánicos tal como
los mono- y polihaluros alquílicos y arílicos así como los
ácidos, aldehidos, cetonas halogenadas, etc. Los haluros
alquílicos adecuados por ejemplo, incluyen cloruro de meti-
lo, bromuro de etilo, cloroformo de metilo, tetracloruro
de carbono, etc., o un trihaluro, por ejemplo, cloroformo,
10 cloruro de butilo terciario, u otros compuestos polihaluros
tal como percloroetano y lo similar.

Los datos proporcionando una base experimental
que conduce al descubrimiento de la presente invención se
ilustran en los dibujos que se acompañan, haciendose refe-
15 rencia a las Figuras 1 a 3 que describen una serie de tra-
tamientos sencillos de catalizadores que contienen iridio
parcialmente dañados, es decir, una mezcla de platino y
de iridio en alúmina como dañada parcialmente en la opera-
ción de reformación hasta el grado de que el catalizador
20 contiene inicialmente, después de la remoción del carbón
por combustión, una cantidad bastante uniforme de iridio
como cristales metálicos grandes con lados mayores de 50 Å
(supuesto cristalito cúbico). Esta condición inicial del
catalizador se describe en estas figuras como una línea
25 horizontal recta (una línea de puntos), trazada en una gráfi-
ca, el eje vertical del cual representa el porcentaje de
los metales catalíticos presentes como cristalitos gran-
des (por ciento de aglomeración), y el eje horizontal del
cual representa la distancia relativa desde el lado de en-
trada hasta el lado de salida del lecho del catalizador.

1 - La sección de entrada del gas en el borde de avance del
lecho se toma como cero por ciento, la sección de salida
del gas en el borde de salida del lecho se toma como 100
por ciento, los puntos intermedios representando su loca-
5 lización respectiva en el gradiente dentro de una escala
de 0 hasta 100 por ciento. Las líneas sólidas trazadas en
las gráficas representan la aglomeración del iridio y del
óxido del iridio, respectivamente, éstas definiendo los
tratamientos de un lecho de catalizador parcialmente daña-
do (reducido previamente en una corriente de hidrógeno del
10 100% durante 8 horas a 371°C hasta 482°C.), tratado hasta
el punto en que la concentración del halógeno en el gas
de salida sea igual a la del gas de entrada a 499° centí-
grados, 6,8 atmósferas y a un régimen de flujo de 0,06 me-
15 tros cúbicos por hora con mezclas gaseosas conteniendo clo-
ro o cloro y oxígeno, a saber, 0,13 por ciento molar de
cloro o 0,13 por ciento molar de cloro y 0,13 por ciento
molar de oxígeno, siendo el resto de las mezclas gaseosas
nitrógeno.

20 Con referencia específicamente a la Figura 1, se
ilustra del porcentaje de aglomeración del iridio en el
eje vertical contra el porcentaje de la longitud del lecho
en el eje horizontal, el estado inicial del catalizador des-
cribiéndose con la línea horizontal de puntos como uno den-
25 tro del orden de alrededor de veintiocho por ciento del
iridio en cristales mayores de 50 Å. La actividad de este
catalizador es de alrededor del 25 por ciento menor que el
catalizador nuevo. Las líneas completas en la gráfica ilus-
tran la condición cambiada del catalizador que se obtiene
después del tratamiento de un ciclo de treinta y tres minu-

1 tos con una mezcla de cloro y oxígeno (0,13% molar/0,3 por
 5 ciento molar), momento en que ocurre el punto en que la
 concentración de cloro en el gas de salida es igual a la
 del gas de entrada. El trazo muestra dos líneas completas
 10 para la aglomeración del iridio y la aglomeración del óxi-
 do de iridio, según se determina a partir del análisis con
 rayos X, que puede revelar cristalitas grandes tanto del
 metal de iridio como del óxido de iridio, estando presentes
 ambas formas después de la remoción del coque por combus-
 15 tión, y el daño parcial resultante. El indicador del daño
 total del catalizador es la suma de las áreas entre las
 dos curvas, o en otras palabras, el área total por debajo
 de la línea completa superior. Las dos líneas distinguen
 los componentes de la aglomeración del iridio y del óxido
 20 de iridio del iridio total grande presente en la superfi-
 cie del catalizador.

Los datos mostrados en la gráfica son como sigue:

Porcentaje de aglomeración del iri-
 dio en el tratamiento hasta que la
 concentración de la mezcla de cloro
 y oxígeno en el gas de salida sea
 igual a la del gas de entrada

| | Antes del tratamien to | Entrada | Parte media del lecho | Salida del lecho |
|------------------------------------|------------------------------|---------|--------------------------|---------------------|
| Aglomeración de Iridio | 28 | 15 | 19 | 24 |
| Aglomeración de Oxido de Iridio | -- | 5 | 15 | 15 |
| Aglomeración Total % | 28 | 20 | 34 | 39 |

Estos resultados muestran que la porción anterior
 o delantera del lecho se reduce en aglomeración total por
 un factor de alrededor de 30 por ciento. En otras palabras

1 se muestra un daño del catalizador del 15 al 20 por ciento
en la primera parte del lecho en comparación al 28 por
ciento al iniciarse. Esto desde luego, representa una mejo-
ra considerable en la porción anterior o delantera del le-
5 cho. Sin embargo, en la parte posterior del lecho se obser-
vará que la aglomeración total es realmente mayor de 28
por ciento, ésto indicando que el tratamiento hasta el pun-
to en que la concentración de cloro en el gas de salida es
igual a la del gas de entrada no vuelve a dispersar el iri-
10 dio contenido en el catalizador en esa porción sino más
bien aumenta el daño en la parte posterior del reactor. Es-
to muestra que un procedimiento comercial limitado a un so-
lo ciclo de tratamiento hasta el punto en que la concentra-
ción del cloro en el gas de salida sea igual a la del gas
15 de entrada no pueda lograr la redispersión completa del
iridio.

El catalizador en la parte anterior del lecho de
esa manera capta y retiene el cloro con mucha tenacidad y
el gas que pasa a través del reactor hasta el lado de sali-
20 da del lecho es principalmente oxígeno particularmente al
principio del tratamiento. El oxígeno solo en la parte pos-
terior del reactor, estando a una elevada temperatura, y
se ha encontrado que ocasiona la aglomeración ulterior aún
cuando al mismo tiempo se vuelve a dispersar el metal en
25 la porción anterior del lecho parcialmente por la acción
del cloro.

Mediante referencia específica a la Figura 2, se
ilustran los resultados de un lote en que (1) el lecho se
trata hasta el punto en que la concentración del cloro en
30 el gas de salida sea igual a la del gas de entrada con una

1 - mezcla de 0,13 por ciento molar de cloro en nitrógeno y (2) el tratamiento se continua con una mezcla de 0,13 por ciento molar de cloro y 0,13 por ciento molar de oxígeno en nitrógeno durante treinta y tres minutos adicionales.

5 En este lote el tiempo de exposición al oxígeno es idéntico al lote descrito en la Figura 1 salvo que en este caso el catalizador se clora en ausencia de oxígeno antes de su exposición al oxígeno. Las demás condiciones fueron idénticas a las descritas en la Figura 1.

10 Los datos mostrados en la gráfica son como sigue:

% de aglomeración del iridio en el tratamiento en serie empleado en una 1ª etapa, una mezcla gaseosa que contiene cloro (sin oxígeno) y en una 2ª etapa, una mezcla gaseosa que contiene cloro tanto como oxígeno

| | Antes del tratamiento | Después del Tratamiento | | |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------|
| | | Entrada | Parte media del lecho | Salida del lecho |
| 20 Aglomeración del iridio | 28 | 16 | -- | 22 |
| Aglomeración del óxido de iridio | -- | 0 | -- | 7 |
| 20 Aglomeración Total | 28 | 16 | -- | 29 |

25 Los resultados muestran claramente que el cloro vuelve a dispersar el metal en la entrada del lecho sin causar aglomeración adicional en la parte posterior del lecho. Se observa que aún en catalizador en la parte posterior o salida del lecho, después de su exposición al oxígeno está por lo menos parcialmente protegido de la aglomeración antes mencionada inducida por el oxígeno. Esto desde luego tiene su contraste agudo con el resultado ilustrado en la Figura 1 en que la porción posterior del lecho se

1 aglomera gravemente más que el material de partida. Esto
 comprueba que el cloro en ausencia del oxígeno pasivará
 y protegerá el catalizador de su exposición subsiguiente
 con oxígeno.

5 Enseguida, en relación específicamente a la Fi-
 gura 3 se ilustra un tratamiento en que el catalizador pri-
 mero y previamente se reduce con hidrógeno y enseguida se
 trata solamente hasta el punto en que la concentración del
 cloro en el gas es igual a la del gas de entrada con un
 10 gas que solamente contiene cloro y nitrógeno en un solo
 ciclo. Por lo tanto, un gas que consiste de 0,13 por cien-
 to molar de cloro en nitrógeno se pone en contacto con el
 catalizador parcialmente aglomerado, como se describe con
 antelación. O en otras palabras, la demostración de la Fi-
 15 gura 2 se repite, omitiéndose el segundo contacto o trata-
 miento con una mezcla de cloro y oxígeno. Las condiciones
 de operación son iguales a las anteriores. El catalizador
 en este caso no se expone a oxígeno, y la retroaglomera-
 ción resultante que ocurre en los extremos posteriores de
 20 los lechos que producen una aglomeración de óxido de iri-
 dio como se ilustra, de esta manera se elimina.

Los datos ilustrados en la Gráfica son como si-
 gue:

25 Porcentaje de la aglomeración del iridio
 en el tratamiento hasta el punto en que
 la concentración del cloro en el gas de
 salida sea igual a la de entrada (sin
 oxígeno)

| | <u>Antes del tratamien- to</u> | <u>Después del tratamiento</u> | | |
|--|--|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| | | <u>Entrada</u> | <u>Parte media del lecho</u> | <u>Salida del lecho</u> |
| Aglomeración del iridio | 28 | 13 | -- | 13 |
| Aglomeración del óxido de iridio | -- | 0 | -- | 0 |
| Aglomeración total | 28 | 13 | -- | 13 |

1 Estos datos muestran que el catalizador parcial-
mente aglomerado en el lado de salida del lecho se daña
con el oxígeno en condiciones de tratamiento, al tratarse
hasta el punto en que la concentración del halógeno en los
5 gases de salida sea igual a la de los gases de entrada, sin
embargo, cierta mejora de la actividad sí ocurre en la en-
trada del lecho en donde el metal efectivamente se vuelve
a dispersar. También se ilustra que un tratamiento inicial
de halógeno, cuando no está presente el oxígeno, no ocasio-
10 nará una aglomeración adicional a los metales en el lado
de salida del lecho cuando se trata el catalizador hasta
el punto en que la concentración del halógeno en el gas de
salida sea igual a la del gas de entrada, sin embargo, el
tratamiento de un solo ciclo no reactiva el catalizador lo
15 suficiente para restaurar la plena actividad al catalizador.
Un tratamiento con halógeno inicial hace pasivo y protege
al catalizador de manera que la exposición subsiguiente al
oxígeno sea menos perjudicial que una exposición inicial
al oxígeno de un catalizador que no ha sido tratado con ha-
20 lógeno.

 Con el fin de obtener todos los beneficios de es-
ta invención, es esencial tratar los catalizadores que con-
tienen iridio incluyendo los catalizadores de platino y de
iridio especialmente, en una multiplicidad de ciclos, un
25 ciclo inicial del cual incluye en serie, la reducción de
un catalizador parcialmente aglomerado y exento de coque,
preferentemente con hidrógeno o un gas que contiene hidró-
geno, a temperaturas suficientes para reducir el componente
metálico de hidrogenación-deshidrogenación y subsiguientemen-
30 te de manera particular en el ciclo inicial poner en contac-

1 to el catalizador reducido con un halógeno o precursor de
halógeno, que no contiene una cantidad importante de oxí-
geno molecular. El catalizador se trata preferentemente de
manera similar en ciclos subsiguientes salvo que debido al
5 efecto de la pasivación del halógeno inyectado en el pro-
ceso sin la adición de una cantidad importante de oxígeno
en el ciclo inicial, la presencia de algo de oxígeno con
el halógeno en el ciclo subsiguiente o ciclos subsiguien-
tes, no afectará de manera muy adversa la actividad del ca-
10 talizador, y en ciertos casos, puede utilizarse con venta-
ja. La invención de esa manera se comprenderá con mayor fa-
cilidad mediante su referencia a los ejemplos no limitati-
vos seleccionados siguientes y los datos comparativos que
ilustran sus características más sobresalientes.

15 Con el fin de demostrar un método preferente pa-
ra poner en práctica la presente invención se pone en mani-
fiesto ciertos datos sobresalientes a continuación en és-
ta. Al prepararse para estas demostraciones como se des-
cribe por referencia a los Ejemplos 1 y 2, dados a conti-
20 nuación, una serie de catalizadores se preparan formando
una pasta a partir de una parte de la alúmina particulada
23 a un tamaño promedio de partícula de 35 mallas (Tyler),
en cuatro partes de agua. Las soluciones acuosas diluídas
que contienen iridio (tal como el ácido clorhídrico), o un
25 segundo componente de hidrogenación-deshidrogenación, por
ejemplo platino (como ácido cloroplatínico), se agregan y
la solución resultante se agita durante una hora para ase-
gurar la impregnación. Enseguida se separan los sólidos de
la solución por filtración y se secan en un horno de aire
30 circulante a alrededor de 104° centígrados. Enseguida se

1 calientan unas porciones del catalizador a 499° centígrados en una corriente circulante de hidrógeno puro. Las porciones del catalizador que contienen alrededor de 0,6 por ciento por peso del metal o metales, como el metal metálico, enseguida se enfrían, en ausencia de aire a la condición ambiente. El tamaño del cristalito del componente o componentes de hidrogenación-deshidrogenación se determina por la absorción del monóxido de carbono hasta la escala de antes de su iniciación entre 11 Å y 15 Å.

5
10 Estas condiciones de distintas porciones del catalizador enseguida se consolidan como lechos fijos en tres reactores de hidroformación en serie y se ponen en contacto con una nafta virgen típica con las siguientes propiedades:

| 15 | <u>Destilación ASTM</u> | <u>°C.</u> |
|----|-------------------------|------------|
| | Inicial | 90 |
| | 10 | 97 |
| | 20 | 98 |
| | 30 | 100 |
| 20 | 40 | 102 |
| | 50 | 104 |
| | 60 | 107 |
| | 70 | 111 |
| | 80 | 115 |
| 25 | 90 | 122 |
| | Punto de ebullición | 146 |
| | Núm. de Octanaje, claro | 58,3 |
| | Gravedad, ° API | 59,7 |
| | Azufre, % | 0,05 ppm |

1 Análisis, Porcentaje por volúmen

| | |
|------------|----|
| Parafinas | 45 |
| Naftenos | 48 |
| Aromáticos | 7 |

5 Los reactores de hidroformación se operan a las siguientes condiciones en corriente para producir un producto de gasolina líquido C₅+ de un octanaje claro 98-101 octanos, a partir de la iniciación de la tanda hasta el final de la tanda que dura aproximadamente 6 meses.

10 Condiciones principales del proceso

| | |
|---|---------|
| Temperatura, °C. (Promedio) | 480-493 |
| Presión, Atmósferas | 15,3 |
| Velocidad de líquido por espacio hora | 2,5 |
| Régimen del hidrógeno, metros cúbicos por litro | 1,4-1,6 |

15 Al final de la tanda, el flujo de la carga de la unidad se descontinúa y cada uno de los reactores que contienen los lechos catalizadores se purgan con nitrógeno para remover los hidrocarburos residuales. El coque de la

20 reacción en cantidad de alrededor de 1-2 por ciento por peso basado en el peso del catalizador total, se quema separándolo del catalizador in situ inyectando inicialmente alrededor de 0,3 por ciento por volúmen de oxígeno en nitrógeno en cada uno de los reactores y manteniendo una temperatura de 432° centígrados como temperatura del frente de

25 flama, y enseguida durante un periodo de 24-36 horas aumentando la conexión del oxígeno en el gas hasta 1,0 por ciento por volúmen del oxígeno y continuando la combustión a una temperatura de 399° centígrados durante un total de 4-6 horas, después de lo cual el catalizador contiene un

30

1 residuo de alrededor de 0,10 por ciento por peso de coque.
Cada uno de los reactores enseguida se purga con nitrógeno para remover esencialmente todo el oxígeno de los mismos. Se tratan las porciones de los distintos lechos de catalizadores exentos de coque como se describe en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Se trata un catalizador de 0,6 por ciento por peso de iridio en alúmina, que contiene 60 por ciento de iridio como aglomerados de iridio y óxido de iridio mayores de 50 \AA (longitud de un lado de un supuesto cristalito cúbico), contenido en lechos separados como se ilustra en la Tabla I, en dos distintos ciclos, comprendiendo un ciclo un tratamiento diferente y separado con una mezcla de gas de hidrógeno y un tratamiento subsiguiente con una mezcla de gas de cloro. Por lo tanto, el catalizador se trata primeramente con una mezcla gaseosa de 20 por ciento de hidrógeno en nitrógeno durante 16 horas a 399° centígrados. Enseguida se purga el hidrógeno de los lechos con nitrógeno. Los lechos de los catalizadores reducidos enseguida se tratan hasta el punto en que la concentración del cloro en el gas de salida es igual a la del gas de entrada pero no más allá de ese punto con una mezcla gaseosa de 1,5 por ciento de cloro en nitrógeno a 482° centígrados y se repite el ciclo enseguida. Los resultados se dan en la Tabla I dada a continuación.

1

TABLA I

Porcentaje de aglomeración

Metal de Iridio más Oxido de Iridio

5

| | <u>Entrada</u> | <u>Parte media del lecho</u> | <u>Salida del lecho</u> |
|---------------------------|----------------|------------------------------|-------------------------|
| Material de Partida | 60 | 60 | 60 |
| Después del Primer ciclo | 28 | 33 | 27 |
| Después del segundo ciclo | 0 | 2 | 0 |

10

El catalizador, cuando se regresan los reactores a las condiciones en corriente, muestra substancialmente la misma actividad mostrada por el catalizador nuevo.

EJEMPLO 2

15

Un catalizador que contiene 0,2 por ciento de iridio y 0,3 por ciento de platino, basados en el peso total del catalizador, la espectroscopía a los rayos X del cual muestra un total de 28 por ciento de los metales totales como cristalitas mayores de 50 Å, se trata durante 48 horas en una corriente de hidrógeno puro a 499° centígrados 6,8 atmósferas a un régimen de flujo de 0,71 metros cúbicos por hora y reducido de esta manera. El catalizador enseguida se trata durante media hora en condiciones por otra parte similares con una mezcla gaseosa de 0,3 por ciento molar de cloro en nitrógeno. El análisis del catalizador a los rayos X se llevó a cabo después de cada dos ciclos, con los siguientes resultados, descritos en la Tabla II:

25

1

TABLA IIPorcentaje de aglomeración

| | <u>Entrada</u> | <u>Parte media del lecho</u> | <u>Salida del lecho</u> |
|---|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 5 | Material de Partida | 28 | 28 |
| | Después del primer ciclo | 12 | 12 |
| | Después del segundo ciclo | 0 | 0 |

10

Los variables que determinan la forma exacta de la curva de la respuesta de la concentración en la salida del halógeno, para los objetos de determinar el momento en que la concentración del cloro en el gas de salida es igual a la del gas de entrada, son muchos e incluyen la

15

temperatura, presión, área superficial del catalizador, concentración de entrada, velocidades del gas, nivel de humedad del catalizador y los gases. También, los defectos físicos y fallas mecánicas en la consolidación del catalizador puede causar una falsa respuesta debido a la deriva-

20

ción seria o distribución dispereja de parte del flujo del gas. Sin embargo, a pesar de estos distintos factores, siempre ocurrirá un periodo de concentraciones creciente rela-

25

tivamente rápida del halógeno en los gases de salida y aún cuando la primera salida del halógeno puede en su mejor instancia una observación irreproducible, un punto en tiempo será alcanzado en que el gas de salida contenga un contenido de halógeno rápidamente creciente después de lo cual se alcanzará el equilibrio de la absorción y el contenido

30

del halógeno en el gas de salida de la mezcla gaseosa será igual al contenido del halógeno en el gas de entrada. Den-

1 - tro de una media hora, y por lo general dentro de un cuarto de hora, o menos, cualquier aglomerado que permanezca en o cerca de la salida del lecho se volverá a dispersar eficazmente.

5 Los catalizadores útiles en la práctica de la presente invención son aquéllos que se ha descrito en ésta con antelación, y tal como se emplean en los procesos de conversión de hidroformación, es decir, un proceso de re-
10 formación en que una mezcla del material de carga y del gas que contiene hidrógeno se pasa a través del lecho o lechos del catalizador, cuando las reacciones de reforma-
15 ción se llevan a cabo a temperaturas dentro de la escala de alrededor de 316° centígrados hasta 606 grados centígrados, una presión total dentro de la escala de alrededor de 6,8 y 81,6 atmósferas, a regímenes de hidrógeno dentro de la escala de 28,3 a 283,0 metros cúbicos por barril del material de carga, y una velocidad del líquido por espacio hora de alrededor de 0,5 y 10. Dentro de estas escalas de
20 condiciones, la vida útil del catalizador antes de hacerse necesaria la regeneración o reactivación de r la dicta la economía y es variable con la rigurosidad de condiciones de reformación impuestas. Bajo condiciones moderadas, el catalizador puede funcionar durante meses sin disminución grave en las propiedades en tanto que bajo condiciones más ri-
25 gurosas, especialmente a presiones parciales de hidrógeno menores, la vida útil del catalizador por ciclo puede ser tan baja como de unos cuantos días.

 El componente metálico de hidrogenación-deshidrogenación, o componentes, está combinado con una base adecuada, y se emplea en una concentración dentro de una escala,

- 1 - preferente de desde alrededor de 0,01 por ciento hasta alrededor de 10 por ciento y de mayor preferencia desde alrededor de 0,1 por ciento hasta alrededor de 5 por ciento, basado en el peso total de la composición catalizadora.
- 5 Los componentes metálicos, cuando se emplean dos o más metales, se emplean en relaciones molares dentro de una escala de desde alrededor de 1:10 hasta alrededor de 19:1 y de mayor preferencia en relaciones molares dentro de la escala de desde alrededor de 1:2 hasta alrededor de 2:1, una
- 10 composición que comprende iridio con un segundo metal, es decir, platino, en una relación molar de 1:1 que han sido particularmente satisfactoria.

El componente o componentes de hidrogenación-des-
hidrogenación, pueden asociarse o combinarse con el ácido
15 inorgánico refractario poroso mediante varios métodos conocidos en la rama. Cuando se emplea más de un componente, pueden dispersarse los distintos componentes en el óxido inorgánico poroso en una mezcla íntima entre sí mediante técnicas adecuadas tal como el intercambio iónico, coprecipitación, impregnación y lo similar. No es necesario que
20 los componentes se incorporen en el portador de óxido inorgánico poroso por la misma técnica. Un componente puede combinarse con el óxido inorgánico poroso mediante un método tal como por ejemplo, la coprecipitación, y el otro componente puede asociarse con el óxido inorgánico poroso mediante otra técnica, por ejemplo, la impregnación. Además,
25 los componentes pueden combinarse con el óxido inorgánico poroso ya sea en serie o simultáneamente. Por lo general, se prefiere que los componentes se asocien con el óxido
30 inorgánico poroso por impregnación, ya sea en serie o simul-

1 - táneamente.

5 El metal o metales, pueden agregarse en cualquier forma esencialmente soluble del metal o metales respectivos, juntos en la misma solución, o en serie, como por ejemplo, sales solubles, ácidos u otra forma de compuestos. Por ejemplo, el iridio o el platino o ambos, pueden incorporarse con el portador poroso inorgánico en mezcla íntima con el mismo mediante cualquier técnica adecuada tal como el intercambio iónico, coprecipitación, impregnación y lo similar. No es esencial que los componentes metálicos separados se incorporen en el óxido inorgánico refractario mediante la misma técnica. Un metal por ejemplo, el iridio puede asociarse con el óxido inorgánico poroso mediante un método, por ejemplo, la coprecipitación, y el otro componente, por ejemplo, el platino, mediante otra técnica, es decir, por impregnación o al contrario. Para incorporar por ejemplo el platino, en un portador de óxido inorgánico refractario, se prefiere la impregnación con ácido cloroplatínico pero pueden emplearse otros compuestos del grupo del platino tal como cloroplatinatos de amonio, sales de platino poliamina, cloruro de platino y lo similar. El iridio también puede incorporarse adecuadamente en un portador con ácido perirídico, sales de amonio o de potasio de iridio y lo similar. Otros fomentadores de metal, es decir, otros componentes metálicos del Grupo VIII, estaño, tungsteno, hierro, renio, plomo, germanio, y lo similar, también pueden incorporarse en un óxido inorgánico poroso con iridio o con iridio y platino de manera similar.

30 Los óxidos refractarios moderadamente ácidos de manera conveniente se emplean como portadores, por ejemplo,

1 sílice, sílice-alúmina, óxido de magnesio, óxido de torio,
óxido de boro, óxido de titanio, óxido de zirconio, varios
espineles y lo similar, incluyendo en particular alúmina
que se prefiere. Los catalizadores de elevada área super-
5 ficial, o catalizador que tiene áreas superficiales dentro
de una escala ascendente desde alrededor de 50 metros cua-
drados por gramo se prefieren (Método BET). En particular
los catalizadores con áreas superficiales dentro de una es-
cala de desde alrededor de 100 hasta alrededor de 250 me-
10 tros cuadrados por gramo y mayores son bastante satisfacto-
rios.

En la formación de catalizadores más activos,
pueden ponerse en contacto los óxidos inorgánicos refracta-
rios de la distribución del tamaño de partícula deseada, en
15 estado seco y mezclarse o incorporarse de otra manera con
una solución o soluciones que contienen el metal e impreg-
narse de esa manera. El óxido inorgánico refractario pue-
de de esa manera formarse en píldoras, nódulos, perlas, o
productos de la extrusión solos o en admisión con otros
20 materiales, y secarse y triturarse para formar las partícu-
las del tamaño deseado, dentro de una escala por ejemplo,
desde alrededor de 0,25 hasta alrededor de 1,0 centímetros
y preferentemente desde alrededor de 0,5 hasta alrededor
de 0,75 centímetros de diámetro promedio. El material puede
25 enseguida tratarse por su contacto con una solución que
contiene la cantidad deseada del metal o metales, o tratarse
en serie mediante su contacto con una solución que contiene
un metal y enseguida con el otro en las cantidades deseadas.
Por otra parte, las partículas mayores pueden tratarse de
30 esa manera y enseguida triturarse hasta el tamaño deseado.

1 La masa particulada, en cualquier caso, puede secarse y cal-
cinarse y después ponerse en contacto con hidrógeno, gene-
rado, in situ o ex situ, para reducir la sal. Convenientemente,
5 el compuesto catalítico también puede formarse agregando los reactivos adecuados juntos, los reactivos adecuados tal como las sales de un metal o metales, e hidróxido de amonio o carbonato de amonio y una sal de alúmina tal como cloruro de aluminio o sulfato de aluminio para formar hidróxido de aluminio. El hidróxido de aluminio que contiene las sales del metal o metales, puede enseguida calentarse, secarse y convertirse simultáneamente en alúmina y/o impregnarse de manera ulterior con un metal o metales, si se desea. Enseguida puede calcinarse el material y después tratarse con hidrógeno, in situ o ex situ, para reducir las sales y completar la formación del compuesto catalítico.

15 Esencialmente cualquier fracción de petróleo o hidrocarburo que contiene parafinas, naftenos y lo similar, puede reformarse y regenerarse el catalizador. Un material de carga adecuado, por ejemplo, una nafta vírgen o desintegrada, Fischer-Tropach o mezclas de la misma, se pone en
20 contacto en condiciones de reformación en la presencia de hidrógeno con un compuesto catalizador que incluye el portador que contiene cantidades catalíticamente activas de iridio o mezclas de iridio y platino o iridio con otros metales, incluyendo particularmente mezclas de dichos metales
25 con otros metales. Las moléculas de hidrocarburo de la corriente de carga típica son aquéllas que contienen desde alrededor de 5 a 12 átomos de carbono. Las naftas o fracciones de petróleo con punto de ebullición dentro de la escala de desde alrededor de 27° centígrados hasta alrededor
30

1 de 191° centígrados, y preferentemente de desde alrededor
de 52° centígrados hasta alrededor de 191° centígrados con
tienen hidrocarburos de números de carbono dentro de estas
escalas. Las fracciones típicas de esa manera contienen
5 por lo general desde alrededor de 20 a 80 por ciento por
volumen de parafinas, tanto normales como ramificadas, que
caigan dentro de la escala de desde alrededor de C_5 hasta
 C_{12} y de 5 hasta alrededor de 20 volúmenes por ciento de
los aromáticos deseables cayendo dentro de la escala de
10 desde alrededor de C_6 a C_{12} .

Es evidente que pueden hacerse otras modifica-
ciones y cambios distintos sin salirse del espíritu y al-
cance de la invención.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Un método para la reactivación de catalizadores de reformación que contienen iridio en un procedimiento para la conversión catalítica de hidrocarburos, en el que un material de alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con un catalizador de reformación que comprende un componente de hidrogenación-deshidrogenación de iridio, asociado a un soporte de óxido inorgánico refractario y poroso en condiciones de conversión, habiendo sido el catalizador desactivado al menos parcialmente, durante el contacto con dicho material de alimentación mediante la deposición de depósitos de coque sobre él, comprendiendo dicho método de reactivación de dicho catalizador después del contacto discontinuo de dicho catalizador con dicho material de alimentación: (a) poner en contacto un lecho de dicho catalizador en una zona de reacción con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno a una temperatura elevada durante un tiempo suficiente para quemar al menos una parte sustancial de dichos depósitos de coque del mismo, siendo la duración de dicho contacto a dicha temperatura elevada insuficiente para convertir más de aproximadamente el 70% en peso del iridio existente sobre dicho catalizador en



1 - cuerpos aglomerados que tienen tamaños de cristalitas mayo-
res de aproximadamente 50 Å; (b) poner en contacto un lecho
de dicho catalizador agotado en coque sin subsiguiente con-
tacto con un gas que contiene oxígeno, sustancialmente
5 exento de halógeno, a una temperatura suficiente para aglo-
merar más el iridio en dicho catalizador, en una plurali-
dad de ciclos, uno de cuyos ciclos iniciales incluye las
etapas de: (i) poner en contacto dicho catalizador agotado
en coque en una zona de reacción con hidrógeno o un gas que
10 contiene hidrógeno a una temperatura elevada, durante un
tiempo suficiente para reducir una parte sustancial de di-
cho iridio en dicho catalizador a su forma metálica; (ii)
poner en contacto dicho catalizador agotado en coque en una
zona de reacción con hidrógeno o un gas que contiene hidró-
15 geno a una temperatura elevada, durante un tiempo suficien-
te para reducir una parte sustancial de dicho iridio en di-
cho catalizador a su forma metálica; (ii) poner en contacto
dicho catalizador reducido que tiene una parte sustancial
de su contenido de iridio en forma metálica, en una zona
20 de reacción con un gas que contiene halógeno, sustancial-
mente exento de oxígeno a una temperatura de al menos apro-
ximadamente 454°C, continuando dicho contacto sustancial-
mente hasta no más allá del punto en que la concentración
de halógeno en el gas de salida es igual a la concentración
25 de halógeno en el lado de entrada del lecho de dicho cata-
lizador; y uno o más ciclos subsiguientes que incluyen las
etapas de: (iii) poner en contacto dicho catalizador trata-
do con halógeno en una zona de reacción con hidrógeno o un
gas que contiene hidrógeno a una temperatura elevada duran-
30 te un tiempo suficiente para convertir una parte sustancial

1 de dicho iridio en dicho catalizador a su forma metálica;
y luego (iv) poner en contacto dicho catalizador que tiene
una parte sustancial de su contenido en iridio en forma
metálica, en una zona de reacción con un gas que contiene
5 halógeno a una temperatura de al menos aproximadamente
454°C, continuando dicho contacto sustancialmente no más
allá del punto en que la concentración del halógeno en el
gas de salida es igual a la concentración del halógeno en
el gas de entrada del lecho de dicho catalizador.

10 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el
que el componente de hidrogenación-deshidrogenación está
constituido por una mezcla de iridio y platino.

15 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que
el catalizador se trata en la secuencia de las etapas de
reducción por hidrógeno y halogenación en una serie de
aproximadamente 2 a aproximadamente 5 ciclos.

20 4ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que
la reducción en las etapas (i) y (iii) se efectúa a una
temperatura que varía entre aproximadamente 204°C y aproxi-
madamente 593°C.

5ª.- Método según la reivindicación 4ª, en el que
la temperatura varía entre 343°C y 510°C.

25 6ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que
la temperatura de halogenación en las etapas (ii) y (iv)
varía entre aproximadamente 454°C y 621°C.

7ª.- Método según la reivindicación 6ª, en el que
la temperatura varía entre aproximadamente 482°C y aproxima-
damente 538°C.

30 ~~8~~ 8ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que
el halógeno empleado en las etapas (ii) y (iv) es cloro.

1 9ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el
que el halógeno empleado en las etapas (ii) y (iv) se in-
troduce en forma de una mezcla gaseosa en la que el haló-
geno está contenido en una concentración que varía entre
5 aproximadamente 0,01% en moles y aproximadamente 10% en
moles.

10 10ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el
que en las etapas (i) y (iii) el tiempo de contacto del
catalizador con el hidrógeno o el gas que contiene hidró-
geno para efectuar la reducción del componente del iridio
del catalizador, varía entre aproximadamente 0,1 horas y
aproximadamente 48 horas, y la temperatura varía entre
204°C y aproximadamente 593°C.

15 11ª.- Método según la reivindicación 10ª, en el
que el tiempo de contacto entre el catalizador y el hidró-
geno o el gas que contiene hidrógeno varía entre aproxima-
damente 0,05 horas y aproximadamente 24 horas y la tempe-
ratura varía entre aproximadamente 343°C y aproximadamente
510°C.

20 12ª.- Método según la reivindicación 9ª, en el
que la concentración de halógeno varía entre aproximadamen-
te 0,1% en moles y aproximadamente 3% en moles.

25 13ª.- Un método para la reactivación de cataliza-
dores de reformación que contienen iridio en un procedimien-
to para el reformado catalítico de hidrocarburos, en el que
un material de alimentación de hidrocarburos se pone en con-
tacto con un catalizador de reformación que comprende un com-
ponente de hidrogenación-deshidrogenación de iridio asocia-
do a un soporte de alúmina en condiciones de reformación,
30 habiendo sido el catalizador desactivado al menos parcialmen-

1 te durante el contacto con dicho material de alimentación,
mediante la deposición de depósitos de coque sobre él, com-
prendiendo dicho método para la reactivación de dicho ca-
talizador, después del contacto discontinuo de dicho ca-
5 talizador con dicho material de alimentación: (a) poner en
contacto un lecho de dicho catalizador en una zona de reac-
ción con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno a presio-
nes parciales de al menos aproximadamente $0,007 \text{ kg/cm}^2$ a
10 temperaturas que varían entre aproximadamente 302°C y apro-
ximadamente 454°C , durante un periodo que varía entre apro-
ximadamente 0,1 horas y aproximadamente 48 horas para que-
mar al menos una parte sustancial de dichos depósitos de
coque del mismo, siendo la duración de dicho contacto a
dicha temperatura elevada insuficiente para convertir más
15 de aproximadamente el 70% en peso del componente de iridio
de dicho catalizador en aglomerados que tienen tamaños de
cristalitos mayores de aproximadamente 50 \AA ; (b) poner en
contacto un lecho de dicho catalizador agotado en coque sin
subsiguiente contacto con un gas que contiene oxígeno y
20 sustancialmente exento de halógeno a una temperatura sufi-
ciente para volver a aglomerar el iridio en dicho cataliza-
dor en una pluralidad de ciclos, de los cuales un ciclo
inicial incluye las etapas de (i) poner en contacto dicho
catalizador agotado en coque en una zona de reacción con
25 hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno a una temperatu-
ra que varía entre aproximadamente 204°C y aproximadamente
 593°C para reducir una parte sustancial de dicho componen-
te de iridio de dicho catalizador a su forma metálica; (ii)
30 poner en contacto dicho catalizador reducido que tiene una
parte sustancial de su contenido de iridio en la forma me-

1 tálica, en una zona de reacción con un gas sustancialmente
exento de oxígeno, que contiene halógeno en concentración
que varía entre aproximadamente 0,01% en moles y aproxi-
5 madamente 10% en moles a una temperatura de al menos apro-
ximadamente 455°C, continuando dicho contacto sustancial-
mente no más allá del punto en que la concentración del
halógeno en el gas de salida es igual a la concentración
del halógeno en el gas de entrada del lecho de dicho cata-
lizador; y uno o más ciclos subsiguientes que incluyen:
10 (iii) poner en contacto dicho catalizador tratado con haló-
geno en una zona de reacción con hidrógeno o un gas que
contiene hidrógeno a una temperatura que varía entre apro-
ximadamente 204°C y aproximadamente 593°C, durante un tiem-
po suficiente para convertir una parte importante de dicho
15 componente de iridio de dicho catalizador en su forma me-
tálica y luego (iv) poner en contacto dicho catalizador que
tiene una parte importante de su contenido de iridio en
forma metálica en una zona de reacción con un gas que con-
tiene halógeno en una concentración que varía entre aproxi-
20 madamente 0,01% en moles y aproximadamente 10% en moles
a una temperatura de al menos aproximadamente 454°C, con-
tinuando dicho contacto sustancialmente no más allá del
punto en que la concentración del halógeno en el gas de sa-
lida es igual a la concentración de halógeno en el gas de
25 entrada del lecho de dicho catalizador.

14^a.- Método según la reivindicación 13^a, en el
que el componente de hidrogenación-deshidrogenación está
constituido por una mezcla de iridio y platino y el compo-
nente de hidrogenación-deshidrogenación se emplea en una
30 concentración que varía entre aproximadamente 0,01% y apro-

1 ximadamente 10%.

15^a.- Método según la reivindicación 14^a, en el que la concentración del componente de hidrogenación-deshidrogenación varía entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5%.

16^a.- Método según la reivindicación 13^a, en el que el catalizador se trata en la secuencia de etapas de reducción con hidrógeno y halogenación en una serie de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 ciclos.

17^a.- Método según la reivindicación 13^a, en el que la reducción en las etapas (i) y (iii) se efectúa a temperaturas que varían entre aproximadamente 316°C y aproximadamente 510°C.

18^a.- Método según la reivindicación 13^a, en el que la temperatura de las etapas de halogenación (ii) y (iv) varía entre aproximadamente 455°C y aproximadamente 621°C.

19^a.- Método según la reivindicación 13^a, en el que la temperatura de las etapas de halogenación (ii) y (iv) varía entre aproximadamente 483°C y aproximadamente 538°C.

20^a.- Método según la reivindicación 13^a, en el que el halógeno es cloro.

21^a.- Método según la reivindicación 20^a, en el que el cloro se proporciona en forma de una mezcla gaseosa, y el contenido de cloro varía entre aproximadamente 0,1% en moles y aproximadamente 3% en moles.

22^a.- Un método para la reactivación de catalizadores de reformación que contienen iridio.

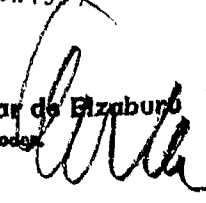
1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22. OCT. 1957

P.A.

Oscar de Elizaburo
Por Poder

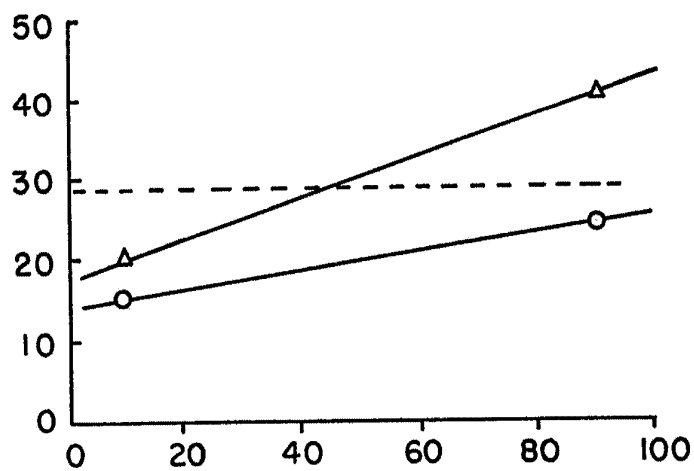


MCC.

18107

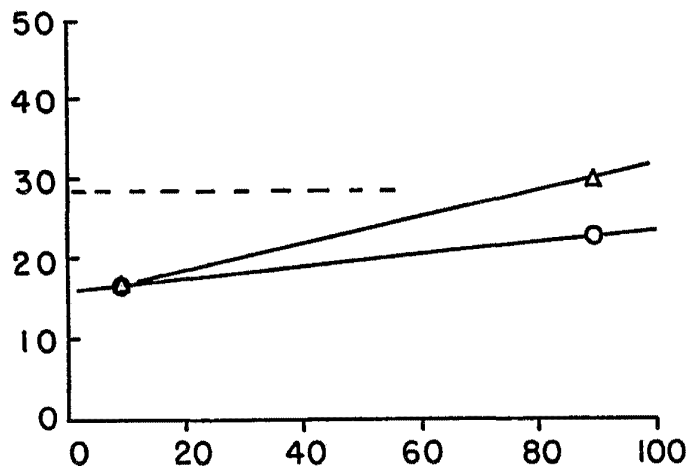


FIG. I



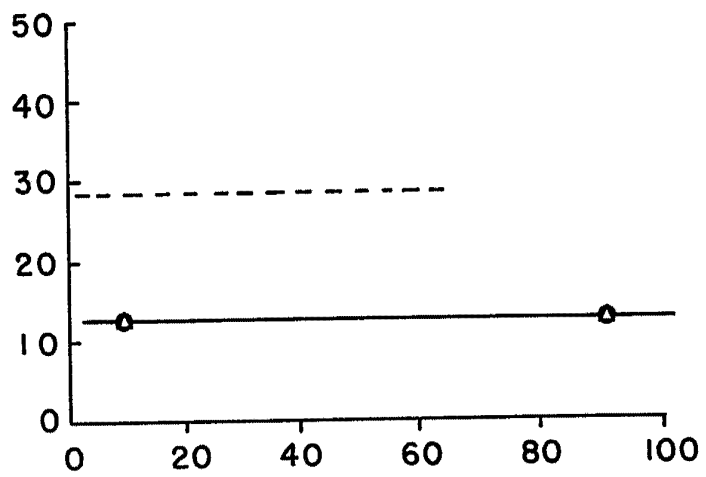
Oscar de Etcheberry
Por Pedido.

FIG.2



OSCAR E. LIGON
Per Fred

FIG3



Handwritten signature