



PATENTE DE INVENCION

U.S. Ser.No.203.396

409156

Int. Cl. ² : C10G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE CATALIZADORES
DE CRACKING.

Solicitante: STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 910 South Michigan Avenue, Chicago,
Illinois 60680, EE.UU. de A.

EXTRACTO DEL DESCUBRIMIENTO

Un procedimiento perfeccionado para el craqueo catalítico de fluido, que da un mejor rendimiento de producto y mejor selectividad, emplea un catalizador de conversión de hidrocarburos regenerados con una actividad me



5. jorada y un nivel bajo de coque, convenientemente menos del 0,05 % basado en el peso de catalizador, obtenido quemando coque del catalizador gastado en condiciones equilibradas que sostienen una combustión prácticamente completa del monóxido de carbono, con medios para recuperar el calor desprendido por transferencia directamente a las partidas catalíticas, en particular dentro de una zona de fase diluida en el recipiente regenerador.

10. El gas efluente del regenerador se puede descargar directamente a la atmósfera sin producir un efecto discernible sobre la calidad del aire del ambiente.

Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud S.N. 203.396, presentada el 30 de noviembre de 1971.

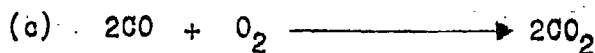
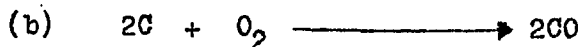
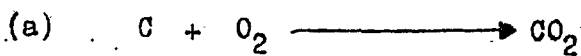
PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL INVENTO

15. El craqueo catalítico de fracciones pesadas del petróleo es una de las operaciones principales de refinación, empleadas en la conversión de aceites crudos del petróleo en productos combustibles convenientes, como son los combustibles de gasolina de gran octanaje empleados en motores de combustión interna de encendido por chispa. Un ejemplo de los procesos de conversión catalíticos de "fluido" es el proceso de craqueo catalítico fluido, donde los líquidos hidrocarburos de elevado peso molecular, apropiadamente precalentados, y sus vapores, se ponen en contacto con partículas catalíticas sólidas calientes, finamente divididas, bien en un reactor de lecho fluidizado, o en un reactor de columna ascendente alargada, y se mantienen a una temperatura elevada en un estado fluidizado, o en dispersión, durante un período de tiempo suficiente para efectuar el grado conveniente de craqueo a

20.

25.

30. hidrocarburo de peso molecular inferior, normalmente presentes



- Las reacciones (a) y (b) tienen lugar ambas en condiciones de regeneración catalítica típica, donde la temperatura del catalizador puede ser del orden de 505°C a 704°C aproximadamente, y sirven de ejemplo de las reacciones químicas entre gases y sólidos cuando se regenera el catalizador a temperaturas dentro de esta gama. El efecto de cualquier aumento en la temperatura se refleja en un mayor régimen de combustión del carbono y una eliminación más completa del carbón, o coque, de las partículas catalíticas. Como el mayor régimen de combustión va acompañado de un mayor desprendimiento de calor, siempre que haya oxígeno suficiente puede tener lugar la reacción en fase gaseosa (c). Esta última reacción se inicia y propaga por medio de radicales libres.

- El mayor problema que suele surgir frecuentemente, y que se pretende evitar en la práctica, particularmente en la regeneración catalítica fluida, es el fenómeno conocido como "combustión retardada", descrita, por ejemplo, en Hengstebach, "elaboración del petróleo", McGraw-Hill Book Co., 1959, en las páginas 160 y 175, y explicado en "Oil and Gas Journal", volumen 53 (nº 3), 1955, en las páginas 93-94. Este término describe la combustión adicional de CO a CO₂, representada por la reacción (c) anterior, que es altamente exotérmica. La combustión retardada se ha evitado con éxito, en los procesos de regeneración de catalizadores, porque podría conducir a temperaturas muy elevadas que deteriorarían los aparatos y que se cree que causan la desactivación permanente de las partículas catalíticas. Todos los técnicos en la regeneración catalítica.



en gasolinas y combustibles destilados para motores. Las cargas de hidrocarburo apropiadas hierven dentro de la gama de aproximadamente 204 a 649°C y se suelen craquear a temperaturas del orden de 454 a 565°C.

5. En el proceso catalítico se deposita sobre las partículas catalíticas algo de material carbonoso no volátil, "coque". El coque comprende hidrocarburos aromáticos altamente condensados que contienen en general de un 4 a un 10 % en peso de hidrógeno. A medida que el coque se acumula sobre el catalizador, disminuye la actividad del catalizador para craquear y la selectividad del catalizador para producir materiales de mezcla de gasolina. Las partículas catalíticas pueden recuperar una parte principal de su capacidad original cuando se quita de las mismas la mayor parte del coque por un proceso de regeneración apropiado.
- 10.
- 15.

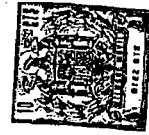
La regeneración del catalizador se consigue incinerando los depósitos de coque de la superficie del catalizador con un gas que contenga oxígeno, por ejemplo el aire. A escala industrial se practican muchas técnicas de regeneración, por lo que se consigue un notable restablecimiento de la actividad catalítica en respuesta al grado de eliminación del coque. A medida que el coque se elimina progresivamente del catalizador, la eliminación de coque resulta más difícil y; en la práctica, se acepta un nivel intermedio de actividad catalítica restablecida, como compromiso económico.

20.

25.

La incineración de depósitos del coque del catalizador exige un gran volumen de oxígeno o aire. La oxidación del coque se puede caracterizar de una manera simplificada como la oxidación de carbono, y se presenta por medio de las actuaciones químicas que siguen:

30.



- lítica fluida han experimentado combustión retardada y, con su ingenio, se han desarrollado muchas técnicas alrededor de numerosos medios para controlar las técnicas de regeneración, con el fin de evitar la combustión retardada. Más recientemente, a medida que los técnicos han buscado el elevar las temperaturas de los regeneradores por diversas razones, que se han desarrollado también dispositivos complicados para controlar las temperaturas de los regeneradores en el punto de combustión retardada incipiente, por medios apropiados, para controlar el suministro de oxígeno al recipiente del regenerador según se expone, por ejemplo, en las Patentes USA Nos. 3.161.583, 3.206.393 y 3.513.087. Por consiguiente, en la práctica normal contemporánea con evitación de la combustión retardada, el gas de combustión, procedente de regeneradores de catalizador, suele contener muy poco oxígeno y una notable cantidad de CO y CO₂ en cantidades casi equimolares.
- 5.
- 10.
- 15.

- La combustión ulterior de CO a CO₂ es una fuente atractiva de energía térmica porque la reacción (c) es altamente exotérmica. La combustión retardada puede proseguir a temperaturas superiores a unos 593°C y libera aproximadamente 2.414 kilocalorías/kg de CO oxidado. Esto representa normalmente la cuarta parte del total del desprendimiento de calor obtenible por una combustión completa del coque. La combustión de CO se puede llevar a cabo de una forma regulada, en una zona separada o caldera de CO, después de separar el gas efluente del catalizador según se describe, por ejemplo, en la patente USA 2.753.925, empleándose la energía térmica liberada en varias operaciones de refinería, como puede ser la generación de vapor de agua a alta presión. Otros usos de dicha energía térmica se han descrito en las Patentes USA
- 20.
- 25.
- 30.



Nos. 3.012.962 y 3.137.133 (accionamiento por turbina) y en la Patente USA No. 3.363.993 (precalentamiento de carga de alimentación de petróleo). Dichos procesos de recuperación térmica exigen aparatos separados y complicados, pero sirven para reducir al mínimo la descarga de CO a la atmósfera como componente de gases efluentes. Esto sirve para evitar un grave peligro de posible contaminación.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Los catalizadores de sílice-alúmina, empleados tradicionalmente durante muchos años en diversos procesos para el craqueo de hidrocarburos del petróleo, no son particularmente sensibles al nivel del coque residual sobre el catalizador, en el supuesto que el nivel de coque no sea superior a aproximadamente 0,5 % en peso. No obstante, los catalizadores de sílice-alúmina se han reemplazado principalmente por catalizadores que incorporan adicionalmente un componente de aluminosilicato cristalino, y que se conocen como zeolitas o "tamices moleculares". Los catalizadores que contienen tamices moleculares son más sensibles al nivel de coque residual, viéndose notablemente afectados en lo que se refiere a actividad catalítica como a selectividad catalítica para la conversión de la carga al producto o productos deseados. Debido a las dificultades encontradas por las técnicas tradicionales de regeneración del catalizador, según se ha indicado anteriormente para eliminar los últimos incrementos de carbón residual, el nivel de coque práctico suele corresponder a un contenido de coque residual, sobre el catalizador regenerado, dentro de la gama de aproximadamente 0,2 a 0,3 % en peso.

Se consigue una mejor actividad y selectividad con catalizadores de craqueo del tipo de tamíz a bajos niveles de coque, lo que ofrece un incentivo atractivo para descubrir el



- medio de reducir todavía más los niveles de coque residual. Los niveles de coque inferiores a aproximadamente 0,05 % en peso son niveles muy deseables, pero que normalmente no se pueden conseguir por medios llevados a escala industrial. La necesidad de tener que emplear recipientes de regeneración de mayor tamaño y una mayor cantidad de catalizador, junto con mayores pérdidas térmicas, y otros inconvenientes, ha servido para desalentar a los expertos respecto a conseguir niveles ideales de actividad catalítica de equilibrio.
- 5.
10. RESUMEN DEL INVENTO
- Este invento se refiere a un proceso de craqueo catalítico fluido perfeccionado, que comprende un procedimiento perfeccionado para la regeneración de catalizadores empleados en la conversión catalítica fluida de cargas de alimentación del petróleo donde el catalizador se desactiva por la deposición de coque sobre las superficies catalíticas. Actualmente se ha descubierto un método práctico para la regeneración de catalizadores de conversión, particularmente catalizadores de craqueo fluido, sostenible durante un largo periodo de operación, que permite que el nivel de coque sobre el catalizador regenerado se mantenga a un nivel extremadamente bajo, al par que mantiene simultáneamente un equilibrio térmico favorable en el aparato de conversión y proporciona una corriente de gas de combustión con un contenido de monóxido de carbono extremadamente bajo.
- 15.
- 20.
- 25.
30. En una modalidad de preferencia del invento, la combustión de monóxido de carbono a dióxido de carbono se lleva a cabo, prácticamente de una forma total, dentro del recipiente de regeneración en una zona de regeneración catalítica secundaria, ulterior y normalmente diluida de una forma relativa,



5. convenientemente a una temperatura comprendida aproximadamente entre 649°C y 815°C, mejor aún entre 677°C y 788°C. El catalizador parcialmente regenerado, procedente de una zona de regeneración catalítica primaria relativamente densa, puede fluir de una forma regulada a través de la zona secundaria en cantidad y a un régimen suficiente para absorber prácticamente todo el calor liberado por la combustión que tiene lugar en la zona secundaria. Aunque la mayor parte del coque se quema del catalizador en la zona primaria, se calcina coque adicional del catalizador parcialmente regenerado mientras se encuentra presente en la zona secundaria, y se puede recuperar catalizador prácticamente libre de coque para reciclo a la zona de conversión de hidrocarburo. El calor procedente de la combustión del monóxido de carbono absorbido por el catalizador regenerado proporciona parte del calor de elaboración necesario en la zona de conversión. Adicionalmente, la corriente de gas de combustión, liberada de la zona de regeneración secundaria, se encuentra virtualmente exenta de monóxido de carbono.
- 10.
- 15.
20. En otra modalidad del invento, prácticamente toda la combustión, incluyendo tanto la oxidación de coque o carbono como la oxidación de monóxido de carbono, tiene lugar dentro de una zona de regeneración de fase relativamente densa en respuesta al control apropiado principalmente de la temperatura de regeneración y velocidad gaseosa.
25. Una ventaja sobresaliente de este invento consiste en que proporciona un catalizador regenerado que posee, en general, características mejoradas de actividad y selectividad que se aproximan más a la del catalizador de conversión reciente, particularmente para utilizarse en conversiones llevadas
- 30.



- das a cabo con tiempos de contacto muy cortos en reactores de columna ascendente. Por consiguiente, se pueden conseguir mayores conversiones de carga de alimentación y mayores rendimientos de los productos de conversión deseables. La conservación de calor equilibrada de una forma controlada proporciona una reserva de calor eficaz, sin exigir una gran proporción de catalizador con relación al aceite en la zona de conversión fluidizada, o la retención de una gran cantidad de catalizador en el recipiente de regeneración.
- 5.
10. El contenido de monóxido de carbono del gas de combustión, procedente de este nuevo proceso de regeneración, se puede mantener en menos de aproximadamente 0,2 % en volumen, por ejemplo, aproximadamente entre 500 y 1000 partes por millón. El contenido es aún convenientemente menor, por ejemplo,
15. dentro de la gama de 0 a 5000 partes por millón. Esta baja concentración de monóxido de carbono en la corriente de gas de combustión permite la liberación directa de gases efluentes a la atmósfera, cumpliendo con las normas de calidad del aire del ambiente. Esta ventaja del invento permite adicionalmente
20. la eliminación de desembolsos de capital que son necesarios de otro modo para instalación de calderas o cámaras de combustión de CO y dispositivos asociados del tipo de turbina, u otros medios para la recuperación parcial de energía. El nuevo proceso de regeneración de este invento se lleva convenientemente a la práctica como etapa clave en el proceso de craqueo catalítico fluido, donde por lo menos una parte sustancial de la conversión se efectúa en una línea de transferencia de fase diluida o sistema de reactor de columna ascendente, que exige emplear catalizadores muy activos a velocidades de espacio relativamente elevadas. El catalizador regenerado por el procedi-
- 25.
- 30.



- miento de este invento contiene convenientemente menos del 0,05 % en peso de coque, y, ventajosamente, no más del 0,01 % en peso de coque aproximadamente. Este nivel de coque extremadamente bajo es especialmente preferible cuando se emplean catalizadores de craqueo fluidos que contienen aluminosilicatos cristalinos conocidos de otro modo como ceolitas o "tamices moleculares". La actividad de craqueo de los catalizadores que contienen tamices, y su selectividad para convertir la carga en productos deseados, se ven drásticamente afectadas en un sentido favorable por la mayor eliminación de carbón residual o coque durante la regeneración.

DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

- Los dibujos adjuntos, Figs. 1 y 2, ilustran vistas en alzado, parcialmente en sección, de modalidades de aparato apropiado para la regeneración catalítica según el procedimiento de este invento.

- El gráfico presentado en la Fig. 3, ilustra los efectos beneficiosos relativos a la conversión y rendimientos conseguidos reduciendo el contenido de carbón, o coque, del catalizador de craqueo fluido regenerado a los niveles extraordinariamente bajos mencionados anteriormente.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

- El procedimiento de este invento proporciona un catalizador de conversión regenerado, que tiene un contenido de coque muy bajo, convenientemente inferior al 0,05 % en peso y, preferiblemente, dentro de la gama de 0,01 al 0,03 % en peso, por regulación de la combustión prácticamente completa de su coque, junto con una combustión virtualmente completa del gas monóxido de carbono en presencia de partículas catalíticas, con una mejor recuperación del calor desprendido de la combus-



5. tión calentando partículas catalíticas y por transferencia masiva de las partículas catalíticas calientes al proceso de conversión. El proceso emplea una temperatura de regeneración extraordinariamente elevada y sostenida, que exige controles cuidadosamente equilibrados para mantener la temperatura suficientemente elevada, para conseguir la combustión virtualmente completa del monóxido de carbono, pero sin permitir que la temperatura se eleve tanto que las partículas catalíticas se pudieran desactivar termicamente o que el recipiente de regeneración y sus componentes internos llegaran a quedar inactivos o no ofrecer garantías de seguridad. La temperatura puede estar comprendida convenientemente entre 649°C y 815°C aproximadamente, preferiblemente entre 677°C y 788°C, aunque en algunos casos pueden ser satisfactorias temperaturas que lleguen tan solo a alcanzar 621°C dentro de las regiones inferiores del recipiente de regeneración.
- 10.
- 15.
20. Este invento es particularmente útil para la conversión catalítica fluida de cargas de alimentación del petróleo, y se emplea convenientemente donde por lo menos una parte sustancial de la conversión se efectúa en una línea de transferencia de fase diluida o sistema de reactor de columna ascendente. Este invento hace posible el alcanzar un mayor grado de conservación de energía en un proceso cíclico para la conversión catalítica de cargas del petróleo, que comprende
25. medios para separar el catalizador de los productos de conversión, regeneración del catalizador separado y reciclo del catalizador regenerado al reactor para la conversión de carga adicional, donde una mayor proporción de energía térmica se utiliza dentro del sistema cíclico por una mejor transferencia
30. continua de las zonas de elaboración exotérmica a endo-



- térmica. Un procedimiento de conversión del petróleo particularmente apropiado para la práctica de este invento, comprende el proceso de craqueo catalítico fluido para la conversión de aceites gaseosos del petróleo y materiales del petróleo más pesado a compuestos hidrocarburos apropiados para la mezcla de combustibles para motores de automóviles, plantas de producción de energía por turbinas, hornos domésticos e industriales, y otros fines.
5. El procedimiento de este invento comprende el poner en contacto un catalizador de conversión del petróleo desactivado, descargado, como puede ser un catalizador de craqueo de hidrocarburo fluidizable, desactivado por la deposición sobre el mismo de depósitos carbonosos o "coque" y descargado con vapor de agua, con un gas de regeneración que contiene oxígeno, en un recipiente de regeneración que puede estar adaptado apropiadamente para el flujo en contracorriente de catalizador y gas de regeneración. La regeneración prácticamente completa de las partículas catalíticas, conseguida por la combustión de depósitos carbonosos o coque, puede tener lugar en un lecho de catalizador relativamente denso, junto con la combustión de virtualmente todo el monóxido de carbono presente a dióxido de carbono. Con mayor frecuencia, la regeneración virtual de las partículas catalíticas tiene lugar en una o más zonas de catalizador fluidizado relativamente densas, contenidas dentro de una primera zona de regeneración o zona primaria, situada en la sección inferior del recipiente de regeneración. La combustión se efectúa dotando a la zona o zonas densas, a la temperatura de combustión, de una cantidad de gas de regeneración, que pasa en sentido ascendente, suficiente para proporcionar por lo menos una cantidad de oxígeno
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- igual a la estequiometricamente necesaria para la oxidación completa del monóxido de carbono formado en el curso de la oxidación del coque. El gas de regeneración parcialmente gastado que sale de la sección inferior y que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxígeno, contiene en suspensión o atrapadas partículas de catalizador al menos parcialmente regenerados. El gas de regeneración parcialmente gastado pasa desde la zona de lecho denso hasta una segunda zona de regeneración fluidizada y dispersada, de fase relativamente diluida, donde la combustión del monóxido de carbono es prácticamente completa a una temperatura mantenida apropiadamente por encima de unos 677°C, preferiblemente por encima de unos 704°C, empleando medios de regulación apropiados, de forma que la temperatura dentro de la segunda zona de regulación no exceda de 815°C aproximadamente y que no exceda convenientemente de unos 788°C. La temperatura de regeneración dentro del lecho denso se mantiene a una temperatura del orden de aproximadamente 621 a 760°C, preferiblemente de unos 677°C, para iniciar y mantener la oxidación adicional de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Se pueden emplear temperaturas algo menores cuando haya presente un catalizador de combustión de CO.

- Las partículas catalíticas procedentes de la fase diluida, en esencia completamente exentas de depósitos de coque, se separan principalmente de la corriente gaseosa de regeneración caliente penetrando en una serie de centrifugadoras ciclónicas, devolviéndose las partículas catalíticas a la zona de fase densa por medio de trayectos ciclónicos. Como variante, las partículas catalíticas regeneradas procedentes de la fase diluida pueden pasar directamente de los trayectos

409156

- 14 -



- ciclónicos a tubos verticales o medios de tolva apropiados para devolver directamente las partículas catalíticas al reactor de conversión. La corriente de gas de combustión, que contiene normalmente algo de oxígeno pero que se encuentra virtualmente exenta de monóxido de carbono, se descarga a la atmósfera o se hace pasar a través de un dispositivo cambiador de calor apropiado para recuperar el calor sensible de los gases.
- 5.
- Aunque el control de la temperatura dentro de la
10. zona de regeneración de fase diluida secundaria se puede efectuar en parte añadiendo vapor de agua o mediante un chorro de agua, dirigido preferiblemente en la región de las centrifugadoras ciclónicas y otras partes internas de la estructura del recipiente de regeneración, la fase de catalizador diluido se carga convenientemente con la cantidad de catalizador
15. que sea necesaria para que el calor de la combustión de CO sea absorbido por las partículas catalíticas antes de penetrar en las centrifugadoras y volver a la fase de catalizador de lecho denso.
20. La carga debidamente controlada y equilibrada de la fase diluida se puede efectuar, por ejemplo, empleando una velocidad gaseosa apropiada a través de la zona de lecho denso o el catalizador se puede hacer circular convenientemente por medio de un dispositivo de ciclación apropiado desde la
25. fase densa al interior de la zona de fase diluida. La ciclación del catalizador se puede efectuar convenientemente, por ejemplo, por medio de un eductor o sistema elevador del catalizador controlado independientemente para conseguir una mejor transferencia de calor a las partículas catalíticas.
30. Las partículas catalíticas regeneradas, que tienen



5. un contenido de coque residual extraordinariamente bajo, se recuperan finalmente desde la zona de fase densa y se hacen pasar, a una temperatura de lecho practicamente denso, a través de un tubo vertical, hasta el reactor de conversión para ponerse en contacto con carga reciente de hidrocarburo a una mezcla del mismo con fracciones de hidrocarburo recicladas. Cuando esta nueva técnica se incorpora en el proceso de craqueo catalítico fluido, el catalizador regenerado se puede devolver al reactor de craqueo a una temperatura mucho más elevada, así como con una mayor actividad que en las operaciones tradicionales anteriores a este invento.

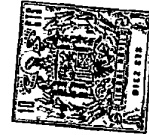
10. Muchos aparatos de craqueo catalítico fluido funcionan basados en el principio de "equilibrio térmico", dependiendo de la combustión de coque para el desprendimiento del calor necesario en el proceso de elaboración. Dichos aparatos no han podido utilizar plenamente los posibles beneficios de los catalizadores de ceolita o "tamiz molecular" altamente activos, que se pueden conseguir de una forma especial en reactores de columna ascendente, donde los tiempos de contacto entre el catalizador y los vapores de aceite pueden ser extremadamente cortos. El tipo de operación que proporciona una gran conversión junto con una gran selectividad favorece una baja relación entre catalizador y aceite en la columna ascendente, lo cual da lugar a que haya disponible menos coque para la generación de calor de combustión en el regenerador. Por consiguiente se debe añadir una fuente externa de calor, como puede ser un horno de precalentamiento de la carga, o, como variante, la instalación debe funcionar con una menor entrada de carga nueva de alimentación. Dichas características indeseables se evitan con el procedimiento de este invento, que

15.

20.

25.

30.



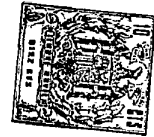
5. permiten una recuperación eficaz del calor adicional para transferencia por medio de las partículas catalíticas regeneradas al reactor de columna ascendente. El calor de combustión de coque en operaciones tradicionales es de aproximadamente 6.661 kilocalorías/kg. El procedimiento de este invento aumenta el calor disponible a aproximadamente 9.439 kilocalorías/kg. Este calor de combustión más elevado eleva la temperatura del regenerador, reduce el nivel de coque en el catalizador regenerado y reduce el régimen de circulación de catalizador al par que proporciona mejores rendimientos a un nivel de conversión dado.

10. Los dibujos adjuntos, Figs. 1 y 2, son ilustrativos, sin limitación, de unas modalidades de este invento. La regeneración de catalizador gastado, de cualquier proceso apropiado de conversión del petróleo, se puede efectuar de una forma mejorada mediante el nuevo procedimiento de este invento. Verdaderamente, este procedimiento perfeccionado se puede emplear beneficiosamente en muchas instalaciones de conversión del petróleo existente, particularmente instalaciones de craqueo catalítico fluido sin limitación en lo que se refiere a la disposición espacial de sus secciones de craqueo, descarga de coque acumulado y regeneración.

15. La Fig. 1, es ilustrativa de una modalidad de este invento que emplea entrada por el fondo de catalizador descargado, gastado, al regenerador. Las partículas catalíticas gastadas, procedentes de una zona de descarga o separación, penetran desde el fondo del recipiente de regeneración 1, fluyendo en sentido ascendente a través de las líneas de entrada 2 y 3 y descargándose en el lecho de catalizador denso a través de las cabezas de descarga 4 y 5. El lecho de catalizador de fase



- denza se mantiene en la sección inferior 6 del recipiente regenerador, y asciende hasta la zona interfacial de la fase de catalizador 7. El catalizador dentro del lecho de fase densa se fluidiza por el flujo de aire de combustión a través del
5. conducto 8, válvula 9 y línea 10, hasta el anillo de aire 11. Se pueden conseguir configuraciones de flujo de aire prácticamente equilibradas a través de las zonas de regeneración mediante el empleo de anillos de aire adicionales, no ilustrado, según se necesiten. La combustión del coque contenido en el
10. catalizador gastado con aire se inicia dentro del lecho de fase densa. Se pueden alcanzar temperaturas más elevadas quemando temporalmente una corriente de aceite de soplete, por ejemplo un aceite decantado, dentro del lecho. El aceite de soplete se puede añadir haciéndolo pasar a través del conduc-
15. to 12, válvula 13 y conducto 14, que termina en una tobera situada por encima del anillo de aire 11. Las velocidades de aire fluidizantes llevan continuamente parte de las partículas catalíticas en sentido ascendente en la zona de la fase diluida que ocupa la sección superior 15 del recipiente rege-
20. nerador, v.g, la zona situada por encima de la zona interfacial de la fase de catalizador 7. La combustión de coque continúa en la zona de fase diluida y el gas de combustión, notablemente gastado, junto con catalizador atrapado, se saca finalmente a los separadores ciclónicos 20 y 21. La mayor parte
25. de las partículas catalíticas se separan en las centrifugadoras ciclónicas de la primera etapa y se descargan en sentido descendente a través de los trayectos ciclónicos 22 y 23 a la zona de fase densa. Los gases y partículas catalíticas remanentes pasan, a través de conductos ciclónicos entre etapas
30. 24 y 25, a los separadores ciclónicos de segunda etapa 26 y

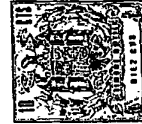


y 27, donde practicamente todo el catalizador restante se separa y se hace descender, a través de trayectos ciclónicos 28 y 29, al lecho de fase densa. El gas de combustión practicamente gastado pasa entonces, a través de conductos 30 y 31, a la cámara impelente 32 y finalmente se descarga del recipiente regenerador a través del conducto 33. A esto puede seguir un intercambio térmico apropiado, no ilustrado, con una corriente de refinería, o para la producción de vapor de agua de elaboración. El catalizador regenerado procedente del lecho denso se saca a través de tubos verticales 34 y 35, provistos de colectores 36 y 37, para volver al proceso de conversión catalítica.

Aunque el suministro de aire de combustión proporciona normalmente un exceso de oxígeno sobre la cantidad necesaria para efectuar la combustión completa del coque en las partículas catalíticas a vapor de agua y dióxido de carbono, la combustión de coque no se completa en la fase de lecho denso. Adicionalmente, los gases de combustión que surgen de la zona de lecho denso, contienen una notable cantidad de monóxido de carbono, así como dióxido de carbono y oxígeno. El coque remanente sobre el catalizador y el monóxido de carbono se quema de una forma practicamente completa en la zona de fase diluida con desprendimiento de mucho calor. Cuando se quema monóxido de carbono en la fase diluida, habrá presente normalmente una zona de temperatura elevada por gran parte de la zona de fase diluida y, particularmente, aproximadamente en el lugar indicado por la referencia X, y se puede observar facilmente a través de una ventanilla, no ilustrada, en dicho plano horizontal. El control de la temperatura de regeneración dentro de la zona de fase diluida se efectúa en parte por



- absorción de calor por la masa de partículas catalíticas, llevadas en sentido ascendente por la corriente gaseosa de combustión ascendente, o evacuadas en sentido ascendente desde el lecho denso a través del tubo eductor 40 y cabeza distribuidora de catalizador 41 donde una lluvia, o fuente, de partículas catalíticas se dispersa en la zona de fase diluida.
5. El catalizador se evacua por medio de aire, vapor de agua u otro gas inerte que penetra a través del conducto 42, válvula 43 y tubo de chorro 44 que penetra una corta distancia en el extremo inferior del tubo eductor 40. Los niveles de temperatura excesiva, en la sección superior del regenerador, se pueden controlar adicionalmente por distribución de vapor de agua, por ejemplo a través de los conductos 45 y 46, válvula 47 y conducto 48, hasta el receptáculo de vapor de agua 49.
10. Las temperaturas en las proximidades de la cámara impelente se pueden controlar también con vapor de agua alimentadora a través del conducto 50, válvula 51 y conducto 52, hasta el anillo de vapor de agua 53 que rodea a la cámara impelente 32. Se puede conseguir un enfriamiento adicional, si se desea, mediante el uso de un chorro de agua, no ilustrado, que se puede dirigir convenientemente dentro de la región de los conductos ciclónicos entre etapas 24 y 25.
15. La Fig. 2 es ilustrativa de una modalidad de este invento que emplea entrada lateral de catalizador descargado, gastado, al regenerador y que proporciona un flujo neto en contra corriente de catalizador y gas de regeneración. El catalizador gastado penetra en el recipiente de regeneración 101, fluyendo en sentido descendente a través del conducto de entrada 102, situado en el lado del recipiente de regeneración, para proporcionar entrada en el lecho de catalizador de fase
- 20.
- 25.
- 30.



- densa, manteniendo dentro de la sección inferior 106 una corta distancia por debajo de la zona interfacial de la fase de catalizador 107. La fluidización de las partículas catalíticas dentro del lecho de fase densa se efectúa por el flujo de combustión de aire a través del conducto 108, válvula 109 y línea 110, el anillo de aire 111. Unos anillos de aire adicionales, no ilustrados, se pueden emplear, según se desee, para equilibrar adicionalmente las configuraciones del flujo de aire a través de las zonas de regeneración. Según se describe en la Fig. 1, la combustión del coque en las partículas catalíticas gastadas se inicia dentro de la zona de fase densa, donde se pueden conseguir temperaturas más elevadas, según se desee, quemando temporalmente un chorro de aceite de soplete dentro de la zona. Dicho aceite de soplete se puede añadir a través del conducto 112, válvula 113 y conducto 114, que termina en una tobera.
- La velocidad del aire fluidizante se puede controlar para llevar continuamente partículas catalíticas en sentido ascendente, para absorción de calor en la zona de fase diluida que ocupa la sección superior 115 del recipiente regenerador; v.g, la sección por encima de la zona interfacial de la fase de catalizador 107. La combustión del coque así como del monóxido de carbono continúa en la zona de la fase diluida y el gas de combustión notablemente gastado, junto con la parte atrapada de partículas catalíticas, se extrae finalmente al interior de los separadores ciclónicos 120 y 121. La mayor parte de estas partículas catalíticas se separan en las centrifugadoras ciclónicas de la primera etapa y se descargan en sentido descendente a través de trayectos ciclónicos 122 y 123, al interior de la zona de fase densa.



Los gases y partículas catalíticas restantes pasan ulteriormente, a través de conductos ciclónicos entre etapas 124 y 125, a los separadores ciclónicos de la segunda etapa 126 y 127, donde prácticamente todo el catalizador restante se separa y desciende, a través de trayectos ciclónicos 128 y 129, al interior del lecho de fase densa. El gas de combustión prácticamente gastado pasa entonces, a través de conductos 130 y 131, al interior de la cámara impelente 132 y finalmente se descarga desde el recipiente regenerador a través del conducto 133. El catalizador regenerado del lecho denso se extrae a través de tubos verticales 134 y 135, previstos de cabezas colectoras 136 y 137, para volver al proceso de conversión catalítica.

Según se ha descrito con relación a la Fig. 1, el monóxido de carbono se quema en la fase diluida, proporcionando una zona de temperatura elevada por gran parte de la zona de fase diluida y, en particular, aproximadamente en el lugar indicado por la referencia X. El control de la temperatura de regeneración dentro de la zona de fase diluida se efectúa principalmente por absorción de calor por la masa de partículas catalíticas llevadas por la corriente gaseosa de combustión ascendente. Las temperaturas en las proximidades de la cámara impelente, centrifugadora y conductos de conexión se pueden reducir, según sea necesario, con vapor de agua alimentado, a través del conducto 150, válvula 151 y conducto 152, al anillo de vapor 153, que rodea la cámara de impelente 132. Un dispositivo aspersor de agua, no ilustrado, se puede emplear de un modo similar.

Las fracciones de petróleo apropiadas comprenden gas-oil ligero, gas-oil pesado, gas-oil de fracción amplia,



- gas-oil al vacío, querosenos, aceites decantados, fracciones residuales, aceites crudos reducidos y aceites de ciclo derivados de cualquiera de éstos, así como fracciones apropiadas derivadas de aceite de pizarra, elaboración de arenas impregnadas de brea, aceites sintéticos, hidrogenación del carbón de hulla y otros. Dichas fracciones se pueden emplear por sí solas o en cualquier combinación que se desee.
- 5.
- Los catalizadores apropiados comprenden aquellos que contienen sílice y/o alúmina. Otros óxidos de metal refractario, como son la magnesia o la zirconia, se pueden emplear solamente limitados por su capacidad para regenerarse eficazmente en condiciones elegidas. Con relación en particular al craqueo catalítico, los catalizadores referidos comprenden combinaciones de sílice y alúmina, que contienen de un
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 10 a un 50 % de peso de alúmina y, particularmente, sus mezclas con "tamices moleculares" o aluminosilicatos cristalinos. También se pueden emplear mezclas de alúminas aumentadas con arcilla. Dichos catalizadores se pueden preparar por cualquier método apropiado como es impregnación, molturación, gelificación conjunta y otros, solamente en el supuesto de que el catalizador acabado, pueda experimentar fluidización en una forma física.
- Los "tamices moleculares" asociados comprenden materiales de aluminosilicato de origen natural y sintético, como es la fajausita, chavazita, aluminosilicatos del tipo Z y del tipo Y, y materiales de aluminosilicato cristalino ultraestables y de grandes poros. Los guiones metálicos contenidos se intercambian en gran parte por guiones de amonio o hidrógeno, empleando técnicas conocidas. Cuando se mezcla, por ejemplo, con sílice-alúmina para formar un catalizador de craqueo de



- petróleo, el contenido de "tamiz molecular" de las partículas catalíticas acabadas resulta apropiado dentro de la gama del 5 al 15 % en peso, convenientemente del 8 al 10 % en peso. Un catalizador de craqueo de "tamiz molecular" en equilibrio
5. puede contener tan solo un 1 % de material cristalino. El recipiente de descarga de productos volátiles se mantiene apropiadamente, en esencia, a la temperatura del reactor de conversión en la gama de 454°C a 565°C y se puede mantener convenientemente a unos 510°C. El gas descargador de preferencia
10. es vapor de agua, aunque puede emplear nitrógeno, otro gas inerte o gas de combustión introducido a una presión normalmente del orden de 0,70 a 2,46 kg/cm² relativos, apropiada para efectuar una separación prácticamente completa de componentes volátiles del catalizador de conversión gastado.
15. El estado de regeneración de lecho fluido y fase densa (o etapas) se suele mantener a una presión del orden de 0,35 a 3,51 kg/cm² relativos y a una temperatura del orden de 621 a 760°C, preferiblemente de 677°C. El gas de regeneración puede ser aire, oxígeno, aire enriquecido de oxígeno u
20. otra mezcla gaseosa que contenga oxígeno apropiada para la combustión del coque depositado sobre superficies de sílice, alúmina y/o aluminosilicato. El gas de regeneración penetra en la etapa inferior de lecho denso desde un ventilador impelente o compresor. Una velocidad fluidizante, normalmente del
25. orden de 0,060 a 1,219 mts por segundo, preferiblemente del orden de 0,152 a 0,914 mts por segundo, se mantiene en la etapa (o etapas) de regeneración de lecho denso.
30. El gas de regeneración que fluidiza el lecho denso se carga apropiadamente en el regenerador en una cantidad ligeramente en exceso a la necesaria para la combustión comple-



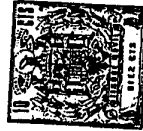
5. ta del coque (carbón e hidrógeno) a dióxido de carbono y vapor de agua. El exceso de oxígeno puede variar aproximadamente entre 0,1 % y 25 % de la exigencia teórica de oxígeno, pero convenientemente no necesita ser mayor del 10 % aproximadamente. Por ejemplo, cuando se emplea aire como gas de regeneración, un 10 % de exceso de aire proporciona tan solo aproximadamente un 2 % en volúmen de oxígeno en la corriente efluente gaseosa gastada.

10. Aún cuando haya presente un notable exceso de oxígeno en el lecho de fase densa, la combustión de coque y monóxido de carbono es normalmente incompleta, convirtiéndose el carbono oxidado normalmente en una mezcla casi equimolar de monóxido de carbono y dióxido de carbono. El material que se eleva desde el lecho fluido de fase densa deberá estar suficientemente caliente para iniciar la combustión completa del monóxido de carbono. Normalmente esto exige un nivel de temperatura de por lo menos unos 649°C, preferiblemente unos 690°C. Este nivel de temperatura se puede alcanzar inicialmente quemando aceite de soplete en el lecho denso, con un

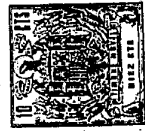
15. aumento apropiado en la cantidad de oxígeno introducido en el regenerador, y ulteriormente se puede mantener la combustión de monóxido de carbono sin quemar aceite de soplete. El encendido por llama o chispa proporciona otro medio apropiado para iniciar la combustión. Aunque el gas de regeneración

20. que se eleva en la zona de fase diluida suele contener del 2 a 10 % en volúmen de oxígeno cuando se emplea aire, la continuación de la combustión de CO puede verse ayudada por la inyección de aire u oxígeno adicional en un punto inmediatamente por encima de la zona interfacial de las zonas de catalizador densa y diluida. La temperatura necesaria se puede redu-

25. 30.



5. cir incluyendo un catalizador de combustión o promotor dentro de la zona de regeneración. Por ejemplo, se puede introducir una barra metálica apropiada o red de malla o pantalla en la zona de combustión. Como variante, los compuestos metálicos fluidizables, particularmente óxidos en polvo de metales del grupo de transición, v.g, óxido férrico (Fe_2O_3), dióxido de manganeso (MnO_2) óxidos de tierras raras y otros, se pueden añadir a la carga de catalizador o confinarse sobre bandejas de catalizador situadas en el recipiente regenerador. Por ejemplo, se puede añadir polvo de óxido de hierro fluidizable con el catalizador de conversión al catalizador en una cantidad que puede alcanzar por lo menos el 0,5 % en peso, convenientemente un 0,2 % en peso, sin efectos perjudiciales observables en el catalizador o el proceso de conversión.
- 10.
15. Aunque la combustión adicional de monóxido de carbono tiene lugar muy rápidamente a la temperatura de lecho denso mantenida, gran parte de esta combustión tiene lugar realmente en la zona de fase diluida superior a medida que la corriente gaseosa asciende rápidamente. En la fase diluida hay presente menos catalizador y, con menos medio de absorción de calor, la temperatura se eleva rápidamente. La combustión del monóxido de carbono en la zona de fase diluida se puede observar visualmente a través de una portilla o ventanilla de observación, y aparece como una llama de color naranja denso o "bola de fuego". La temperatura dentro de esta zona se mantiene más elevada que en la zona de lecho denso y se mantiene convenientemente dentro de los límites de aproximadamente 649°C a 815°C, convenientemente entre unos 677°C y unos 788°C, y preferiblemente entre 704°C y 760°C aproximadamente. Dichas temperaturas de combustión se han evitado con anterioridad a
- 20.
- 25.
- 30.



- este invento, en las industrias de conversión del petróleo, por la preocupación de mantener una eficacia y estabilidad mecánica, y la calidad del catalizador. Un control efectivo de la temperatura en la zona de fase diluida se puede conseguir
5. aumentando al máximo la transferencia térmica a las partículas catalíticas dentro de la sección de fase diluida del generador. Esto exige aumentar notablemente la incidencia de las partículas catalíticas en la fase diluida. Se puede conseguir por cualquier medio apropiado que comprende, por ejemplo, aumentar
 10. la velocidad gaseosa de forma que se barra más catalizador en la fase diluida o cargando de otro modo la fase diluida con catalizador caliente procedente de la zona de fase densa. Dicha carga se puede conseguir convenientemente por circulación externa de catalizador, desde el lecho denso hasta la zona de
 15. fase diluida, o por educción dentro del recipiente regenerador, a través de una "fuente de catalizador", para aumentar apropiadamente la densidad del catalizador. Dicha educción se puede efectuar con un chorro controlado de vapor de agua, aire, gas inerte o una combinación apropiada de los mismos.
 20. Este "sumidero de calor" de catalizador, proporcionado de este modo, observa sorprendentemente más del 80 % del calor de la combustión de CO en la zona de la fase diluida, por lo que la mayor parte de la energía térmica se conserva dentro del sistema cíclico para uso eficaz en la conversión endotérmica de hidrocarburo o zona de craqueo. Por consiguiente,
 25. solo es necesario emplear enfriamiento externo, por ejemplo mediante agua o vapor de agua, en circunstancias extraordinarias, en aparatos críticos en unos cuantos puntos dentro de la sección superior del recipiente regenerador. Por ejemplo,
 30. se puede inducir enfriamiento por vapor de agua en la zona



- impelente disponiéndose de una instalación aspersera de agua o vapor de agua para aplicarse a las centrifugadoras ciclónicas, conductos entre etapas y sustentadores ciclónicos. El catalizador, dentro de la fase diluida, se lleva en parte a
5. una zona de separación, que comprende normalmente separadores ciclónicos puestos en una pluralidad de etapas, desde las cuales el catalizador se devuelve directamente a través de tramos o trayectos ciclónicos hasta la zona de lecho denso, y los gases de regeneración y combustión gastados se recogen en una
10. cámara impelente y finalmente se descargan para la recuperación apropiada de la energía térmica contenida en los mismos. Los procesos de recuperación del calor del gas de combustión comprenden generación de vapor de agua, descarga de elementos volátiles del catalizador gastado, intercambio térmico indirecto con diversas corrientes de refinería y, en particular,
15. con la carga de alimentación al proceso de conversión particular, y empleo en diversos dispositivos de secado o evaporación.

- La recuperación del calor por absorción en las partículas catalíticas y retorno del catalizador a la fase densa sirve también para asegurar el mantenimiento de una temperatura apropiadamente elevada dentro de la zona de fase densa. La temperatura de fase densa en condiciones de "equilibrio" relativamente típicas, puede aproximarse a unos 704°C, por
20. lo que la combustión de los incrementos finales de coque difícilmente eliminable es prácticamente completa. Por consiguiente, el catalizador regenerado procedente de la zona de fase densa, que contiene apropiadamente del orden del 0,01 al 0,10 % en peso, convenientemente del 0,01 al 0,05 % en
25. peso y, preferiblemente, del 0,01 al 0,03 % en peso de carbono
- 30.



no, o coque, se puede extraer del regenerador a una temperatura del orden de aproximadamente 649°C a 760°C, preferiblemente de unos 677°C a unos 704°C, y se devuelve al reactor de conversión para mezclarse en el mismo con nueva carga de petróleo, discrecionalmente junto con carga de recicló u otra carga de hidrocarburo, eliminando de este modo la necesidad de precalentamiento adicional de la carga de alimentación.

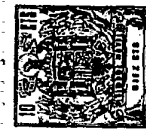
5. El mejor comportamiento del catalizador regenerado de este invento queda ilustrado significativamente en los gráficos presentados en la Fig. 3. Se realizaron estudios de laboratorio sobre una fracción de gas-oil con un catalizador típico de craqueo de sílice-alúmina, que contenía aproximadamente un 25 % en peso de alúmina, indicada como catalizador B, y con un catalizador de "tamiz molecular", que contenía ambos componentes de sílice-alúmina y aluminosilicato cristalino, indicado como catalizador A. La respuesta del catalizador al nivel del carbono sobre el mismo, después de la regeneración, se midió en términos de grado de conversión de alimentación y efectos de rendimiento de gasolina (C₅-221°C) a una conversión constante. Sobre la amplia gama de contenido de carbono residual estudiada, el catalizador de sílice-alúmina (catalizador B) era completamente insensible, mientras que el catalizador que contenía tamiz molecular (catalizador A) era notablemente más sensible a estos parámetros y extremadamente sensibles a los mismos con bajos contenidos de carbono sobre el catalizador. Por lo tanto, queda claramente evidente el estímulo para eliminar el coque del catalizador de la forma más completa posible y ciertamente a un nivel inferior a aproximadamente 0,05 % en peso.

30. Otro beneficio que ofrece este nuevo proceso de rege-



- neración se refiere al contenido de monóxido de carbono extraordinariamente bajo en la corriente de gas efluente del regenerador. Mientras que el gas de combustión procedente de la regeneración tradicional de catalizadores de craqueo suele contener aproximadamente de un 6 % a un 10 % de monóxido de carbono, una cantidad similar del dióxido de carbono y muy poco oxígeno, el gas de combustión, procedente de la regeneración, según este invento, contiene generalmente menos del 0,2 % y frecuentemente no más de unas 5 a 500 partes por millón de monóxido de carbono. El contenido de oxígeno del gas de combustión no es un factor crítico y puede variar desde aproximadamente 0,01 % hasta aproximadamente un 10 %, siendo convenientemente del orden del 1 % al 3 % y, preferiblemente, no superior al 2 % aproximadamente. Desde un punto de vista ecológico, el nivel extremadamente bajo de monóxido de carbono en la corriente gaseosa de combustión es muy conveniente y cumple con las normas existentes para la calidad del aire del ambiente. Verdaderamente, siempre que sea necesario el monóxido de carbono remanente se puede quemar apropiadamente en la salida de la chimenea del gas de combustión del regenerador. Desde un punto de vista de proceso de elaboración se evita la recuperación térmica por combustión ulterior del monóxido de carbono en una caldera o cámara de combustión de CO o dispositivo de combustión retardada, con los consiguientes ahorros en equipos de elaboración y costos de explotación.

El empleo óptimo de este invento se debe a que forma parte íntegra de una mitad de craqueo fluido, empleando un catalizador de craqueo fluidizable, como puede ser un catalizador de sílice-alúmina con un componente de aluminosilicato cristalino o "tamiz molecular", en un reactor de transporte,



- o "columnas ascendentes", con los medios consiguientes para la descarga de componentes volátiles del catalizador cubierto de coque, gastado, seguido de regeneración del catalizador gastado según el proceso de este invento. De preferencia, el craqueo
5. tiene lugar exclusivamente en el reactor de columna ascendente y no se emplea un lecho catalítico denso siguiente. En el caso típico en que se emplea craqueo de columna ascendente, para la conversión de un gas-oil, la relación de producción (TPR), o
10. relación de volumen de la carga de alimentación total, a la carga de alimentación nueva, puede variar de 1,0 a 2,0. El nivel de conversión puede variar del 40 % al 100 % y, convenientemente, se mantienen por encima del 60 %, por ejemplo, entre un 60 % y un 90 %. Por conversión se entiende el porcentaje de reducción de hidrocarburos que hierven por encima de
15. 221°C a presión atmosférica por formación de materiales más ligeros o coque. La relación de peso del catalizador al aceite en el reactor de columna ascendente puede variar dentro de los límites de 2 a 10, por lo que la dispersión fluidizada tendrá una densidad del orden de 16,01 a 80,05 g/dm³. La relación de
20. catalizador a aceite se mantiene convenientemente a un nivel no superior a aproximadamente 5 y, preferiblemente, dentro de los límites de aproximadamente 3 a 5. La velocidad de fluidización puede oscilar entre unos 6,09 y unos 18,28 mts por segundo. El reactor de columna ascendente deberá ser de pre-
25. ferencia practicamente vertical, con una relación de longitud a promedio de diámetro de por lo menos 25 aproximadamente. Para la obtención de un producto de nafta típico, la temperatura de mezcla en la sección inferior dentro del reactor de columna ascendente se mantiene convenientemente a unos 538°C
30. para la evaporación practicamente completa de la carga de



- aceite, por lo que la temperatura de salida de la sección superior será aproximadamente de 510°C. En estas condiciones, incluyendo medios para una separación rápida del catalizador gastado del vapor de aceite efluente, se establecerá un periodo
5. muy corto de contacto entre el catalizador y el aceite. El tiempo de contacto dentro del reactor de columna ascendente será en general del orden de aproximadamente 3 a 10 minutos, preferiblemente del orden de 3 a 7 minutos. Son preferibles los tiempos más cortos de contacto porque la mayor parte del
10. craqueo del hidrocarburo tiene lugar durante el periodo inicial del tiempo de contacto y se evitan reacciones secundarias indeseables. Esto tiene una importancia especial si se desea conseguir un mayor rendimiento y selectividad del producto, incluyendo una menor producción de coque.
15. El tiempo corto de contacto entre las partículas catalíticas y los vapores de aceite se puede conseguir por diversos medios. Por ejemplo, se puede inyectar catalizador en uno o más puntos a lo largo de una sección inferior o cola de la columna ascendente. De un modo similar se puede inyectar
20. carga de alimentación de aceite en puntos múltiples a lo largo de la sección inferior del reactor de columna ascendente y se pueden emplear puntos de inyección diferentes para corrientes de alimentación nuevas y de reciclo. La sección inferior del reactor de columnas ascendente puede comprender, para esta finalidad, aproximadamente hasta el 80 % de la longitud total
25. de la columna ascendente, con el fin de proporcionar tiempos de contactos efectivos extremadamente cortos que conducen a una conversión óptima de las cargas de alimentación de petróleo. Cuando se emplea un lecho catalítico denso siguiente, también
30. se pueden emplear medios para inyectar partículas catalíticas



y/o aceite de alimentación directamente en la zona de lecho denso.

5. Aunque las condiciones de conversión expuestas anteriormente están dirigidas a la producción de gasolina como combustible para motores de combustión interna de encendido por chispa, el esquema de elaboración se puede variar apropiadamente para permitir la producción máxima de productos de hidrocarburos más pesados tales como combustibles para turbinas de combustión, combustible diesel y aceites calefactores.

10. EJEMPLOS

Los ejemplos que siguen son ilustrativos del proceso de este invento sin limitación de su alcance.

EJEMPLO 1

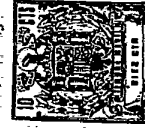
15. Un gas-oil de petróleo que contenía parafina y asfalto (23,4º API) que tenía una gama de temperaturas de ebullición del orden de 343º C a 565º C, se craqueó en un reactor del tipo de transporte fluidizado a un promedio de temperatura de craqueo de 515º C. La relación de producción (peso total de la carga de alimentación/peso de la carga nueva de alimentación) era de 1,34 y la proporción total de alimentación era de 36.000 bbl/día. Las partículas catalíticas comprendían sílice-alúmina junto con un 10 % en peso de aluminosilicato cristalino o material de "tamiz molecular" y se hizo circular a un régimen de 17,77 Ton/minuto. La relación en peso de catalizador a aceite en la zona de craqueo fué de 3,7.

20. El efluente procedente del reactor de columna ascendente se pasó a una zona de separación y se alimentó a un separador ciclónico. Los productos de hidrocarburo se separaron y el catalizador gastado se hizo pasar en sentido descendente a través del trayecto ciclónico a una zona de descarga
- 25.
- 30.



o separación mantenida a 510°C. El catalizador sedimentado se descargó de componentes volátiles con vapor de agua para eliminar el material volátil remanente antes de la regeneración.

5. El catalizador gastado, descargado de componentes volátiles, que contenía un 0,9 % en peso de coques sobre el catalizador, se alimentó en la sección inferior de un recipiente de regeneración donde se fluidizó con aire en un lecho de catalizador de fase densa, mantenido a una temperatura del orden de 677°C a 690°C (el promedio de temperatura fué de 682°C) por combustión de coque y combustión intermitente de aceite de soplete, según fuera necesario. La proporción de aire se estableció de forma que proporcionara aproximadamente 6,35 kg de aire por kg de coque sobre el catalizador gastado.
10. Parte del catalizador quedó atrapado en la corriente de aire ascendente y llevado a la zona de catalizador de fase diluida en la parte superior del recipiente regenerador, aproximadamente en la zona interfacial con el lecho denso. Otra parte de catalizador adicional fué barrida en sentido ascendente a través de tres tubos eductores, provistos cada uno de una cabeza distribuidora, con una corriente en chorro de vapor de agua y se dispersó para formar una fuente descendente de catalizador. La combustión del monóxido de carbono dentro de la zona de fase diluida produjo una vela de fuego visible a través de una ventanilla de observación en la pared lateral del regenerador. La temperatura en la zona próxima a la vela de fuego era de aproximadamente 788°C. Los gases y el catalizador atrapado se pasaron desde la zona de fase diluida a una serie de separadores ciclónicos devolviéndose catalizador directamente a la zona de fase densa. La temperatura en la boca
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



de entrada del separador ciclónico se mantuvo a aproximadamente 760°C con catalizador y aspersión de agua según fuera necesario, dirigiéndose la aspersión de agua por debajo de la boca de entrada del sistema ciclónico. La corriente gaseosa que salía del sistema ciclónico se hizo pasar primero a una zona impelente, situada en la parte superior del recipiente regenerador, y se descargó entonces a 677°C. El catalizador se extrajo del lecho de fase densa según era necesario a través de un tubo vertical a 677°C para devolverse al reactor de transporte.

El análisis del catalizador regenerado indicó que el contenido de coque residual fué tan solo de 0,03 % en peso. Las partículas catalíticas tenían un color entre blanco y gris claro. El análisis del gas efluente indicó que el contenido de monóxido de carbono era del 0,0 % en volúmen y el contenido de oxígeno era del 1,9 % en volúmen. La conversión de craqueo fué del 67,7 % en volúmen basado en la carga de alimentación. Por cálculos de equilibrio térmico el coque se quemó al régimen de 9.389 kg/hora, liberando 9.883 kilocalorías/kilogramo de coque. El total del calor desprendido, más del 80 %, fué absorbido en el catalizador regenerado y se mantuvo, por lo tanto, dentro del sistema de craqueo fluido cíclico.

EJEMPLO 2

En la tabla I se comparan tres periodos de prueba en una unidad de conversión del petróleo de craqueo catalítico fluido industrial con operaciones anteriores en la misma unidad a niveles de conversión y proporciones de alimentación similares. El catalizador empleado era del tipo de tamiz molecular y la alimentación de hidrocarburo era un gas-oil de



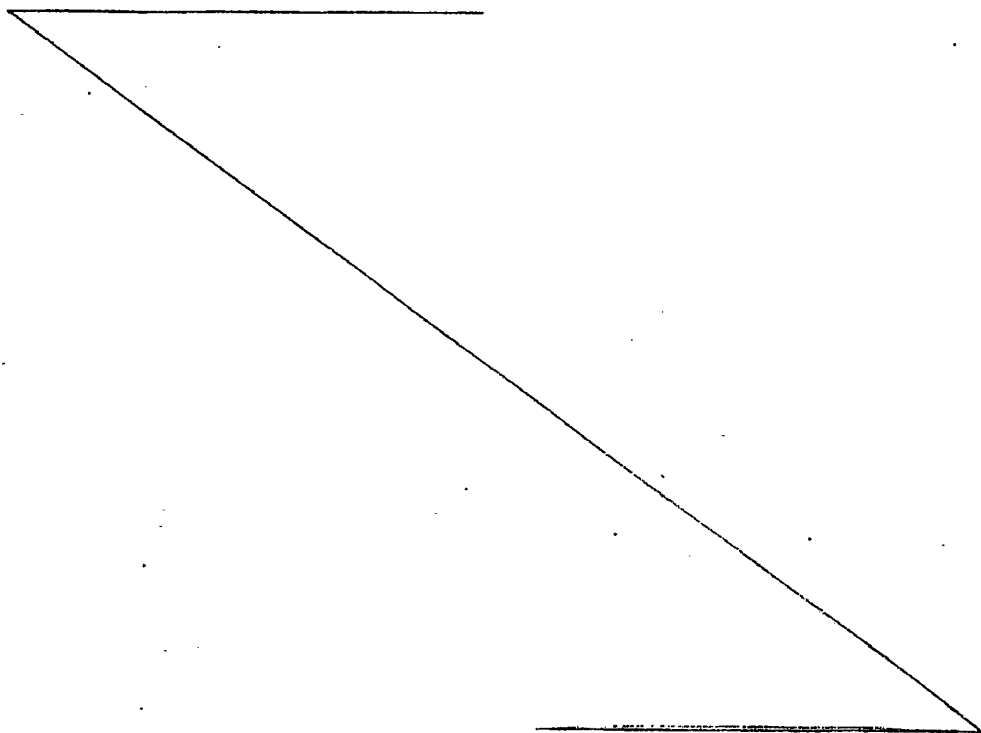
petróleo del tipo que contiene parafina y asfalto. Las comparaciones demuestran claramente una mejora en el rendimiento de nafta de gasolina ($C_5-221^{\circ}C$). Con el nivel del coque inferior en el catalizador gastado y regenerado, y una actividad correspondientemente más elevada, el régimen de circulación del catalizador (que controla la reacción de catalizador-aceite) se redujo para mantener un nivel de conversión elegido. El contenido de monóxido de carbono del gas efluente se reduce notablemente y podría reducirse verdaderamente a casi un 0,0% en volúmen.

EJEMPLO 3

Dos periodos de prueba en la misma unidad industrial se comparan en la tabla 2 con datos calculados, basados en experimentos de simulación, programados por ordenador (v.g, tradicionales), a un régimen de alimentación, nivel de conversión y promedio de temperatura del reactor de craqueo idénticos. La relación de peso del catalizador al aceite se redujo notablemente, reflejando el régimen o velocidad de circulación de catalizador menor adecuado para conseguir la conversión conveniente, cuando el catalizador se regenera según el procedimiento de este invento. El rendimiento de nafta de $C_5-221^{\circ}C$ aumentó notablemente con poco cambio aparente en los productos más ligeros. Hubo una notable reducción en la producción de coque, convirtiéndose este incremento en productos craqueados valiosos. El rendimiento de gasolina no solamente aumentó sino que el número de octano era también superior, proporcionando por lo tanto más octanos por barril para fines de mezcla a partir de una cantidad dada de carga de alimentación.

EJEMPLO 4

5. Se emplearon condiciones de pruebas similares a las del ejemplo 1 (pero sin utilizarse el tubo eductor) para determinar el nivel mínimo de contenido de monóxido de carbono que se había de conseguir razonablemente en el aparato regenerador. La cantidad de exceso de aire varió, pero se mantuvo la temperatura del lecho fluidizado denso en el interior del regenerador entre los límites de aproximadamente 698-704°C, tomándose muestras de gases efluentes del regenerador.
10. Los resultados expuestos en la tabla III indican claramente que se pueden conseguir fácilmente niveles de monóxido de carbono de tan solo 8 partes por millón por el procedimiento de este invento. Una extrapolación modesta de estos datos sugieren que no carece de fundamento el poder anticipar una operación sin una cantidad detectable de monóxido de carbono en el gas del regenerador.
- 15.



409156

- 37 -



Tabla I

PRUEBAS COMPARATIVAS DE REGENERACION DE CATALIZADOR

Periodo de Prueba	1		2		3	
	A	B	A	B	A	B
Carga de alimentación, MB/D	29,9	29,4	41,0	40,6	39,7	38,0
Conversión, % en volúmen	68,0	71,5	61,4	59,4	66,3	67,4
<u>Reactor</u>						
Promedio de Temperatura, °C	506	516	508	504	516	516
Presión, kg/cm ²	1,2	1,41	1,35	1,50	1,31	1,44
Circulación de catalizador, Tons./minuto	20,6	28,1	21,7	34,5	21,9	29,4
Relación en peso de catalizador-aceite	5,2	6,0	4,1	6,5	4,2	5,4
<u>Regenerador</u>						
Temperatura del lecho denso, °C	659	651	669	634	679	651
Temperatura de entrada en el sistema ciclónico, °C	749	654	747	616	753	641
Combustión de coque, kg/hora	8,5	11,6	9,3	14,0	9,7	13,8
Carbono en el catalizador gastado, porcentaje en peso	0,85	1,18	0,77	1,00	0,80	0,97
Carbono en el catalizador regenerado, porcentaje en peso	0,05	0,37	0,04	0,35	0,03	0,22
Relación en peso, aire/coque	14,7	11,2	14,0	11,2	14,6	11,4
Gas efluente, % en volúmen						
CO ₂	16,0	10,6	16,4	10,0	16,0	10,6
CO	0,0	9,4	0,5	9,6	0,2	9,0
O ₂	1,7	0,4	1,0	0,4	2,1	0,7
<u>Productos</u>						
Gas seco + C ₃ , porcentaje en peso	7,8	9,7	6,7	6,9	8,6	8,2
iso-butano, % en volúmen	4,6	6,2	4,0	4,5	4,0	5,1
N-butano, % en volúmen	1,4	1,6	1,3	2,2	1,3	1,3
Butenos, % en volúmen	7,0	7,4	6,6	5,8	7,2	8,0
C ₅ -221°C, % en volúmen	56,8	52,2	51,1	47,0	54,3	51,9
Coque, % en peso	4,7	6,6	3,9	4,9	4,1	5,7

A - Periodo de prueba

B - Operación anterior

409156

- 38 -



Tabla II

COMPARACION DE DATOS REALES Y DE SIMILACION

Periodo de Prueba	1		2	
	<u>Simulado</u>	<u>Real</u>	<u>Simulado</u>	<u>Real</u>
Carga de alimentación, B/D	41.378	41.378	35.904	35.904
Conversión, % en volúmen	61,8	61,8	67,7	57,7
<u>Reactor</u>				
Promedio de temperatura, °C	507	507	516	516
Circulación de catalizador, Ton/minuto	35,9	19,9	37,5	19,6
Relación de catalizador-aceite	5,3	3,5	6,1	3,7
<u>Regenerador</u>				
Temperatura del lecho denso, °C	617	674	617	682
Temperatura de entrada en el sistema ciclónico, °C	-	751	-	744
Combustión de coque, kg/hora	13,65	9,10	13,20	9,40
Carbono en el catalizador gastado % en peso	1,06	0,86	0,96	0,91
Carbono en el catalizador regenerado, % en peso	0,34	0,03	0,34	0,03
<u>Producto</u>				
C ₃ y más ligeros, % en volúmen	11,84	11,87	14,67	15,99
iso-butano "	5,24	3,43	5,85	4,20
N-butano "	1,49	0,98	1,74	0,94
Butenos "	6,33	5,98	7,57	7,13
Pentanos "	4,19	3,27	4,83	3,14
Pentenos "	3,65	3,48	4,00	4,16
C ₅ - 221°C "	46,96	51,05	49,88	52,70
Coque, % en peso	5,54	3,70	6,15	4,39
Gasolina nº de octano (Rm + 3 cc)	89,75	90,4	89,7	90,3



Tabla III

Efecto del exceso de oxígeno sobre el contenido de monóxido
de carbono del gas del regenerador

<u>Regenerador</u>		<u>Análisis del gas del regenerador</u>		
5.	<u>Temperatura del lecho denso, °C</u>	<u>Oxígeno</u>	<u>CO, ppm</u>	<u>CO₂, % en volumen</u>
		<u>% en volumen</u>		
	702	0,55 ^a	2400 ^b	14,3 ^c
		1,18	2700	15,7
	702	1,18	280	15,9
		1,59	1500	16,6
10.	697	2,40	100	15,7
		2,43	70	15,9
	699	2,6	35	15,4
		2,7	36	15,3
		2,9	20	15,9
15.	706	3,2	11	15,8
		3,0	8	15,6
		3,0	17	16,2

a - Análisis de oxígeno obtenidos con analizador serie M 2290, escala 0-5 % de Hays Acratron.

20. b - Análisis de monóxido de carbono obtenidos con un analizador de monóxido de carbono Modelo 3020 de la Unión Carbide.

c - Análisis de dióxido de carbono obtenidos por el método Orsat.

N O T A
=====

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento



corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los nos. y fechas: 203.396 de 30 de noviembre de 1971 y C.I.P. nº 262.049 de 12 de junio de 1.972, accgiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internaciones en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE CATALIZADORES DE CRACKING; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
10. 1.- Procedimiento para la regeneración de catalizadores de cracking, que estan en forma de partículas fluidizables, desactivándose dichas partículas con depósitos de coque, según el cual un gas contenedor de oxígeno se pasa a través de un lecho fluidizado de las partículas de catalizador en una
15. primera zona de regeneración densa con partículas de catalizador y porque una segunda zona relativamente diluida con partículas de catalizador está dispuesta por encima de la zona densa, caracterizado porque, para hacer posible la utilización de catalizador mejorado y calor en el proceso de craqueo, la
20. relación total de admisión de oxígeno es como mínimo estequiométrica para la conversión del coque depositado al dióxido de carbono, y porque adicionalmente comprende las etapas de: (a), introducir partículas agotadas de catalizador de cracking, después de efectuar la separación del material residual de petróleo volátil, en una zona de regeneración contenida dentro de
25. un recipiente de regeneración y mantenida a una temperatura de regeneración; (b) introducir en una primera sección inferior en dicha zona de regeneración una corriente de gas de generación que contenga oxígeno en una cantidad en exceso del requerido para la combustión completa del coque contenido en las
- 30.
- pey*



partículas de catalizador agotadas y a una velocidad ascendente suficientemente alta para efectuar la fluidización de dichas partículas de catalizador; (c) quemar el coque procedente de las partículas de catalizador agotadas en contacto con dicha corriente de gas de regeneración que contiene oxígeno en dicha sección inferior de la mencionada zona de regeneración a dicha temperatura de regeneración mientras se mantienen las partículas de catalizador mencionadas en un estado fluidizado de fase densa por el flujo ascendente de la corriente de gas que contiene oxígeno, para proporcionar una mezcla que comprende partículas de catalizador regeneradas fluidizadas, junto con oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono; (d) completar sustancialmente la combustión de óxido de carbono en dicha corriente de gas regenerado a dióxido de carbono en la mencionada sección superior de dicha zona de regeneración a una temperatura suficientemente alta para soportar la combustión de monóxido de carbono (e) circular partículas de catalizador regeneradas fluidizadas en sentido ascendente a partir de la mencionada sección inferior al interior de la sección superior mencionada en una cantidad suficiente para absorber una porción mayor del calor de combustión liberado por dicha combustión de monóxido de carbono; (f) absorber dicha porción mayor del calor de combustión del monóxido de carbono en las partículas de catalizador regeneradas, fluidizadas y circuladas en contacto directo de intercambio de calor en dicha sección superior por dicho gas de regeneración; (g) separar el gas de regeneración agotado, que contiene dióxido de carbono, el exceso de oxígeno y cualquier monóxido de carbono no convertido, de las partículas de catalizador capturadas y descargar la corriente de gas de regeneración agotada del recipiente de regeneración; (h) retirar las partículas de catalizador regeneradas, sustancialmente libres de coque, conservar el calor de combustión absorbido, procedente de la combustión del monóxido de carbono en dicha zona de regeneración, e introducir las menciona-

Handwritten signature or initials, possibly "Peg", written vertically on the left margin.

409156

- 42 -



Las partículas de catalizador de cracking regeneradas en el interior de la zona de reacción de cracking.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende la etapa de controlar la temperatura en la segunda zona de regeneración a un nivel más elevado que el mantenido en la primera zona de regeneración, mientras se sostiene la combustión de monóxido de carbono con oxígeno, al menos en parte, ajustando el régimen de circulación de partículas catalíticas desde la primera zona de regeneración.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente gaseosa de regeneración que contiene oxígeno comprende aire o aire enriquecido con oxígeno, que fluye en sentido ascendente, para formar la fluidización de la primera zona de regeneración de fase densa.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura de regeneración dentro de la primera zona de regeneración se mantiene en la gama de aproximadamente 621°C a 760°C .

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura dentro de la primera zona de regeneración se mantiene dentro de la gama de aproximadamente 649°C a aproximadamente 704°C .

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la segunda zona de regeneración de fase diluida se sitúa por encima de la primera zona de regeneración de la fase densa.

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura dentro de la segunda zona de regeneración se mantiene en la gama de aproximadamente 649°C a aproximadamente 815°C .

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura dentro de la segunda zona de regeneración se mantiene en la gama de aproximadamente 649°C a aproximadamente 815°C .

Rej

30



terizado porque la temperatura dentro de la segunda zona de regeneración se mantiene dentro de la gama de aproximadamente 677°C a aproximadamente 788°C .

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende sílice y alúmina junto con un aluminosilicato cristalino.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador comprende aproximadamente entre un 1 y un 15 % en peso de aluminosilicato cristalino.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas catalíticas regeneradas no contienen más de aproximadamente un 0,05 % en peso de coque.

15 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque las partículas catalíticas regeneradas no contienen más de aproximadamente un 0,03 % en peso de coque.

13.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la corriente gaseosa de combustión no contiene más de aproximadamente un 0,2 % en volumen de monóxido de carbono.

20 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el contenido de monóxido de carbono de la corriente gaseosa de combustión se encuentra comprendido dentro de los límites de 5 partes por millar a 500 partes por millón aproximadamente.

25 15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la corriente gaseosa de regeneración comprende aire que fluye en sentido ascendente desde la primera zona de regeneración a través de la segunda zona de regeneración; la temperatura dentro de la primera zona de regeneración se mantiene en la gama de aproximadamente 649°C a aproximadamente 704°C ; la temperatura dentro de la segunda zona de regeneración se mantiene dentro de los límites de
30 aproximadamente 677°C a aproximadamente 788°C ; las partículas catali-

409156

- 44 -



5. ticas regeneradas no contienen más de aproximadamente un 0,10 % en peso de coque; y la corriente gaseosa de combustión extraída a través de una cámara diferente, situada en la parte superior del recipiente de regeneración, no contiene más de aproximadamente un 1, 0 % en volúmen de monóxido de carbono.

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque las partículas catalíticas regeneradas contienen aproximadamente de un 0,01 a un 0,05 % de coque.

10 17.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el contenido de monóxido de carbono de la corriente gaseosa de combustión es del orden de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,20 % en volúmen.

15 18.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el contenido de monóxido de carbono de la corriente gaseosa de combustión es del orden de aproximadamente 5 partes por millón a aproximadamente 500 partes por millón.

20 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente gaseosa de regeneración que contiene oxígeno comprende aire o aire enriquecido de oxígeno y la temperatura de regeneración dentro de la zona de regeneración se mantiene en la gama de aproximadamente 621^oC a aproximadamente 788^oC.

20.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende sílice y alúmina junto con un aluminosilicato cristalino.

25 21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas catalíticas regeneradas no contienen más de aproximadamente un 0,05 % en peso de coque.

pe
30 22.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente gaseosa de combustión no contiene más de aproximadamente un 0,2 % en volúmen de monóxido de carbono.

23.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monóxido de carbono en la corriente gaseosa de combustión es del orden de aproximadamente 5 partes por millón a aproximadamente 500 partes por millón.

24.- Procedimiento para la regeneración de catalizadores de cracking, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos-

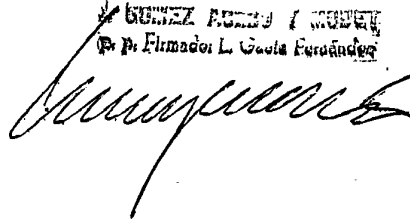
Esta Memoria consta de 45 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 MAYO 1975

STANDARD OIL COMPANY

BUNZEL FERNANDEZ Y CAÑA
P. p. Firmado: L. Ceola Fernández

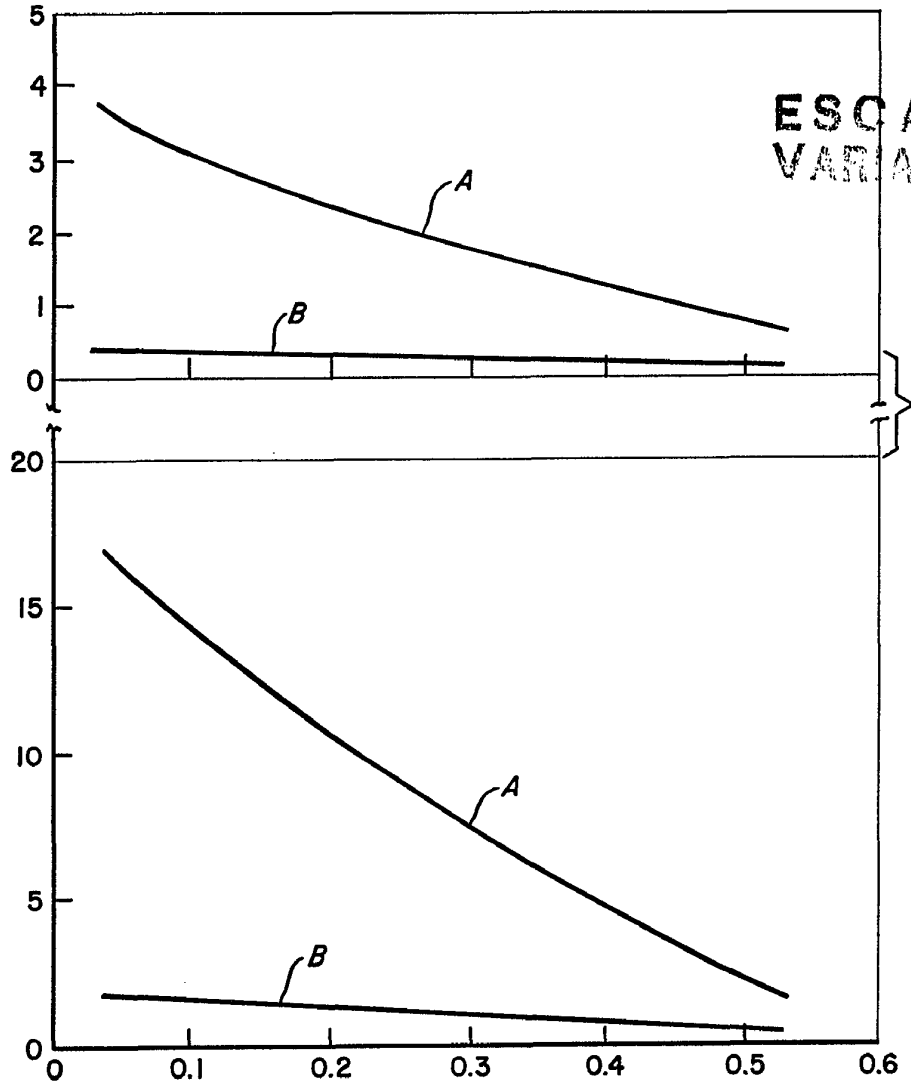


Dez

409156



Fig. 3



26 ABR. 1973

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MULEY
P. de la Encarnación L. Goeta Ferrández