

416376

F.º 17-6-75

27 JUN



Int. Cl.º C10G

416376

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.

10017 U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE CRAQUEO CATALITICO

FLUIDIFICADO

Prioridad: Patente Estadounidenses n.º 267.322 del 29-6-72

" " 272.264 17-7-72

416376

- 2 -

2



1 Esta invención se refiere a un procedimiento mejo
rado para la regeneración del catalizador pulverizado emplea
do en un proceso de craqueo catalítico fluído, en el que un
hidrocarburo es craqueado catalíticamente en una zona de
5 reacción bajo las condiciones de craqueo de hidrocarburos,
con deposición simultánea de depósitos carbonosos, denomina-
dos en lo que sigue "coque", sobre el catalizador. Específi-
camente, esta invención se dirige a un proceso de regenera-
ción en el que se obtiene un gas de chimenea de regeneración
10 que contiene una concentración reducida de monóxido de carbo-
no y donde se obtiene un catalizador regenerado con un conte-
nido reducido en carbono residual.

15 El craqueo catalítico fluidificado de hidrocarbu-
ros es muy conocido en la técnica y puede ser realizado em-
pleando diversos procedimientos cíclicos continuos que utili-
zan técnicas de sólidos fluidificados. En estos procesos, la
reacción de craqueo produce la deposición de coque sobre el
catalizador pulverizado en la zona de reacción. El cataliza-
dor contaminado de coque es transferido durante el curso del
20 ciclo de proceso desde una zona de reacción a una zona de re-
generación, donde el catalizador se pone en contacto con un
gas que contiene oxígeno, en condiciones suficientes para que
umar una cantidad sustancial del coque del catalizador y devol-
ver la actividad catalítica al catalizador regenerado. Poste-
riormente el catalizador regenerado se saca de la zona de re-
25 generación y se introduce de nuevo en la zona de reacción pa-
ra reaccionar con hidrocarburo adicional. Comúnmente, el cata-
lizador contaminado de coque procedente de la zona de reacción
se pasa desde la zona de reacción a una zona de arrastre para
30 separar los hidrocarburos arrastrables de las partículas de



1 catalizador antes de transferir este último a una zona de re-
generación. Preferiblemente, el catalizador que ha de ser
regenerado se mantiene como el lecho fluidificado de fase
5 densa en la zona de regeneración. El gas de regeneración que
contiene oxígeno se emplea para mantener el catalizador en
un estado fluidificado. Adicionalmente, si es necesario,
puede emplearse vapor de agua u otros gases inertes para
conseguir vapores de fluidificación adicionales. Es sabido
10 que los catalizadores de craqueo catalítico comúnmente emplea-
dos, como sílice-alúmina amorfa, tamices moleculares zeolíti-
cos de sílice-alúmina, tamices moleculares zeolíticos de
sílice-alúmina cuyos iones se han intercambiado con iones de
metales divalentes, metales de las tierras raras, etc, y mez-
15 clas de éstos son afectados adversamente por la exposición
a temperaturas excesivamente altas. A temperaturas demasiado
elevadas, la estructura de estos catalizadores de craqueo ca-
talítico experimenta variaciones físicas, habitualmente ob-
servables en forma de reducción de la superficie específica,
20 que da lugar a una disminución sustancial de la actividad
catalítica. Por consiguiente, es muy conveniente mantener el
catalizador en un proceso de craqueo catalítico fluidificado
a temperaturas inferiores a aquella a la que se produce un
cambio físico sustancial en el catalizador. Se ha encontrado
25 que los catalizadores de craqueo de sílice-alúmina como los
descritos anteriormente pueden ser sometidos a temperaturas
de hasta 1500°F (815°C) sin daños sustanciales a la estructu-
ra física del catalizador.

30 Se ha observado que unas cantidades reducidas de
carbono residual sobre un catalizador regenerado, especial-
mente sobre los catalizadores de tamices moleculares, da lu-

416376



21

1 gar a una mayor conversión de las materias de carga hidrocar-
bonadas en el proceso de craqueo y también a una mayor selec-
tividad de los productos hidrocarbonados craqueados a hidro-
carburos con el intervalo de ebullición de la nafta, que son
5 muy interesantes. Por ejemplo, véase la patente estadounidense
nº 3.563.911. Preferiblemente, el contenido en carbono re-
sidual del catalizador regenerado de una zona de regeneración
será del orden de 0,1 % en peso o menos. El grado de separa-
ción del carbono que experimenta un catalizador en una zona
10 de regeneración es afectado por tres variables como mínimo.
La presión parcial de oxígeno en la zona de regeneración ejer-
ce un efecto directo sobre la velocidad de combustión del car-
bono del catalizador. La velocidad de combustión del carbono
del catalizador es afectada también directamente por la con-
15 centración de coque sobre el catalizador. Por consiguiente,
cuando se obtienen niveles de carbono residualmente bajos so-
bre los catalizadores regenerados, disminuye la velocidad de
combustión del carbono. Una tercera variable que afecta a la
velocidad de combustión del carbono del catalizador es la tem-
20 peratura a la que tiene lugar dicha reacción de combustión.
La reacción de combustión del carbono aumenta al aumentar la
temperatura. Como es conveniente mantener el catalizador por
debajo de una temperatura a la que se produzcan cambios físi-
cos adversos y preferiblemente por debajo de unos 1500°F
25 (815°C), las variables del proceso de regeneración pueden ser
ajustadas de acuerdo con esta invención para conseguir adecua-
damente el carbono residual bajo deseado sobre el catalizador
regenerado, dentro de las limitaciones de temperatura prefe-
ridas.

30

Las zonas de regeneración empleadas en la técnica

416376

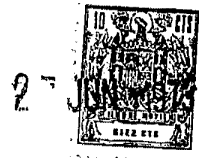


1 anterior normalmente están constituidas por vasijas cilíndri-
cas donde el catalizador a regenerar se mantiene en forma de
lecho fluidificado mediante el paso ascendente de un gas de
regeneración que contiene oxígeno. La vasija de regeneración
5 es de un tamaño tal que la velocidad superficial del gas as-
cendente está comprendida en un intervalo dentro del cual el
catalizador fluidificado forma un lecho de fase densa. Este
lecho de fase densa puede tener una densidad comprendida apro-
ximadamente entre 10 y 60 libras/pie³ (0,160-0,961 g/cm³) y
10 la fase diluída puede tener una densidad comprendida aproxi-
madamente entre 0,1 y 1,0 libras/pie³ (0,0016 y 0,016 g/cm³).
Existe una interfase entre el lecho de catalizador de fase
densa y la fase de catalizador diluída.

15 Los gases de chimenea, que normalmente comprenden
los gases de combustión del quemado del coque, gases inertes
como nitrógeno procedente del aire y que pueden contener oxí-
geno sin convertir, salen por la parte superior de la vasija
regeneradora. Para evitar pérdidas excesivas de catalizador
en los gases de chimenea, comúnmente se emplean dispositivos
20 de separación de sólido-gas en la vasija regeneradora. Los
dispositivos de separación más habitualmente utilizados son
los separadores de ciclón.

25 En la regeneración de los catalizadores de craqueo
catalítico, especialmente de los catalizadores de craqueo del
tipo de tamiz molecular de gran actividad, es conveniente que
mar una cantidad sustancial de coque del catalizador de mane-
ra que el carbono residual sobre el catalizador regenerado
sea muy bajo, preferiblemente del orden de 0,1 % en peso o
menos. Una dificultad que surge en la regeneración del cata-
30 lizador hasta un bajo nivel de carbono residual es que a me-

416376



1 dida que el coque se quema con el oxígeno tiende a producir
cantidades sustanciales de monóxido de carbono que es sometido
a nueva oxidación a dióxido de carbono. En los métodos de
la técnica anterior, el uso de una cantidad de oxígeno teóricamente
5 suficiente para quemar el coque del lecho de catalizador fluidificado hasta el bajo nivel deseado de coque residual sobre el catalizador regenerado ha tenido frecuentemente la indeseable consecuencia de desprender una mezcla combustible de oxígeno o monóxido de carbono en la fase diluída del catalizador. Esta mezcla combustible de oxígeno y monóxido de
10 carbono puede experimentar una nueva oxidación en la fase diluída, que comúnmente es denominada "post-combustión". Esta "post-combustión" produce un aumento considerable de la temperatura de la fase diluída de catalizador, donde puede
15 pasar de unos 1500°F (815°C) y en los casos graves puede llegar a ser de unos 1800°F (982°C) o incluso más. Estas altas temperaturas en la fase diluída de catalizador pueden producir la desactivación de este último, requiriendo con ello la reposición de catalizador adicional en el proceso con objeto de mantener una actividad catalítica conveniente en la
20 zona de reacción de hidrocarburos. Además, estas altas temperaturas pueden producir daños a los componentes mecánicos de la zona de regeneración, especialmente a los separadores de ciclón empleados para separar el catalizador de los gases de chimenea.
25

Entre los métodos propuestos en la técnica anterior para evitar estas altas temperaturas de la fase diluída cuando la regeneración de catalizador se realiza para obtener un catalizador regenerado con un bajo contenido en carbono residual, son normales tres soluciones generales. En un primer
30

416376

- 7 -



1 caso, se inyecta un medio refrigerante que puede estar cons-
tituido por vapor de agua, agua líquida, catalizador no re-
generado, aceite hidrocarbonado, gases de chimenea, etc, pa-
5 ra enfriar la fase diluida de catalizador por debajo de la
temperatura que produce daños al catalizador o a los compo-
nentes mecánicos de la zona de regeneración. Como ejemplos
de esta primera solución citaremos las patentes estadounidenses
2.580.827, 2.454.373, 2.454.466, 2.374.660 y 2.393.839.
Una segunda solución adoptada consiste en emplear una serie
10 de regeneraciones del catalizador en la que el catalizador
a regenerar se pone en contacto en una pluralidad de zonas
de regeneración de fase densa con un gas regenerante que con-
tiene oxígeno. El catalizador pasa de una zona a otra y en
ninguna de ellas se permite que la temperatura pase de la tem-
15 peratura a la cual se produce la post-combustión. Como ejem-
plos de esta segunda solución, citaremos las patentes estado-
unidenses 3.563.911, 2.477.345, 2.788.311 y 3.494.858. Una
tercera solución adoptada es el uso de un cambiador de calor
indirecto, por ejemplo serpentines de generación de vapor de
20 agua en el lecho de fase densa. Cuando se emplean estos méto-
dos de la técnica anterior, la cantidad de monóxido de carbo-
no presente en el gas de chimenea puede ser importante, sien-
do generalmente del orden de 2 a 6 % en volumen o incluso más.

25 Es sabido que el monóxido de carbono es un contami-
nante atmosférico. Para eliminar el monóxido de carbono de
los gases de chimenea, se requiere un nuevo tratamiento. En
general, el gas de chimenea es transferido a una caldera de
gases de chimenea donde el monóxido de carbono es consumido
por oxidación a dióxido de carbono con la consiguiente pro-
30 ducción de vapor de agua. Sin embargo, estas calderas de ga-

416376

- 8 -

21 JUN 1974



1 ses de chimenea son relativamente ineficaces y son de gran
tamaño, requiriendo entonces una importante inversión de ca-
pital.

5 Ahora, de acuerdo con esta invención, se ha descu-
bierto un método mejorado de regeneración de un catalizador
de craqueo contaminado de coque, en el que se obtiene un ca-
talizador regenerado con un bajo contenido en carbono resi-
dual y en el que el contenido en monóxido de carbono de los
gases de chimenea procedentes del proceso de regeneración
10 es reducido considerablemente.

15 El procedimiento de esta invención consiste en po-
ner en contacto de forma continua un lecho fluidificado de
fase densa de catalizador contaminado de coque en una zona
de regeneración a temperatura elevada, con una cantidad de
un gas que contiene oxígeno tal que la velocidad de combus-
tión del coque es eficaz para reducir el contenido en carbo-
no residual del catalizador regenerado al bajo nivel desea-
do y también es tal que el contenido en monóxido de carbono
del gas de chimenea es reducido al bajo valor deseado, sin
20 "post-combustión" sustancial en la fase diluída de cataliza-
dor. De acuerdo con esta invención, se emplea un exceso de
oxígeno con respecto al coque que ha de ser quemado, de tal
manera que se encuentre oxígeno libre en el gas de chimenea.
Las temperaturas dentro de la fase diluída de catalizador
25 son controladas por la velocidad a la cual es proporcionado
el gas de regeneración que contiene oxígeno a la zona de re-
generación. La temperatura de la fase diluída de catalizador
es regulada ajustando el caudal de gas de regeneración para
regular el suministro de exceso de oxígeno y gas inerte,
30 v.g. nitrógeno en caso de que se emplee aire como gas de

416376



1 regeneración, a la zona de regeneración.

5 Siguiendo el método de esta invención, las temperaturas en la fase diluída de catalizador pueden ser controladas dentro de un intervalo que se encuentra por debajo de las

10 temperaturas a las cuales el catalizador experimenta una pérdida importante de actividad y a las cuales los componentes mecánicos de la zona de regeneración son dañados o pierden resistencia. Asimismo, siguiendo el método de esta invención, esta regeneración del catalizador puede ser realizada sin uti-

15 lizar medios refrigerantes adicionales, tales como cambiadores de calor indirectos o anillos de enfriamiento. Además, el catalizador puede ser regenerado en un solo lecho de catalizador de fase densa. Asimismo, el contenido en monóxido de carbono del gas de combustión está mantenido dentro de lí-

20 mites bajos sin el empleo de costosos medios de tratamiento del gas de chimenea, tales como las calderas de gases de chimenea. Asimismo, como resultado beneficioso de la mayor velocidad de combustión del coque, la cantidad de catalizador en la zona de regeneración puede ser reducida en relación con las empleadas en la técnica anterior.

25 El nivel de carbono sobre el catalizador regenerado tiene una gran influencia sobre la conversión y sobre la distribución de productos obtenidas en el craqueo catalítico fluidificado de los aceites hidrocarbonados como gas-oils, gas-oils de vacío, aceites de pizarra, crudos reducidos, residuos atmosféricos, etc. El contenido en carbono de los catalizadores regenerados es especialmente importante cuando se emplean catalizadores de craqueo del tipo de tamiz molecular de gran actividad y cuando la reacción de craqueo se

30 lleva a cabo en un elevador con un corto tiempo de contacto



416376

1 y el catalizador está presente en forma de fase diluída en el
vapor de carga de hidrocarburos. Por ejemplo, a condiciones
constantes de operación y producción constante de coque, una
reducción en el porcentaje en peso de carbono sobre los cata-
5 lizadores de tamices regenerados de 0,35 a 0,1 da lugar a un
aumento en la conversión de hidrocarburos, por ejemplo, de
hasta alrededor de 2,5 % en volumen, yendo acompañado el
aumento del grado de conversión por una reducción en la pro-
ducción de fuel-oil pesado menos valioso. Análogamente, pue-
10 de calcularse que una disminución del carbono sobre el cata-
lizador de tamiz regenerado del orden del 0,2 % al 0,05 %
en peso puede aumentar la conversión en aproximadamente 2 %
en volumen o más y aumentar la producción de gasolina en al-
rededor de 1,4 % en volumen.

15 Hemos encontrado sorprendentemente que los cataliza-
dores contaminados con coque pueden ser regenerados hasta un
bajo contenido en carbono residual de 0,1 % en peso o menos,
en una única zona de regeneración de fase densa, a temperatu-
ras inferiores a unos 1500°F (815°C) y preferiblemente del
orden de 1275 a 1400°F (690 a 760°C). De acuerdo con esta
20 invención, se mantiene en la zona de regeneración un lecho de
catalizador fluidificado en fase densa, por ejemplo con una
densidad de unas 10 a 60 libras/pie³ (0,160 a 0,961 g/cm³),
empleando un gas que contiene oxígeno en exceso sobre la can-
25 tidad de coque que ha de ser quemada, para conseguir un tiem-
po de permanencia del catalizador suficiente para conseguir
el bajo nivel de carbono residual deseado, el catalizador a
una temperatura del lecho de fase densa inferior a unos 1500°F
(815°C) y preferiblemente comprendida entre 1275 y 1400°F
30 (690 y 760°C) y una baja concentración de monóxido de carbo-



416376

1 no en el gas de chimenea. La temperatura del lecho de fase densa se disminuye aumentando el exceso de gas de regeneración empleado.

5 De acuerdo con el método de esta invención, la moderación de la temperatura en la fase diluída de la zona de regeneración se consigue, si es que ha aumentado por encima de la temperatura deseada, mediante la adición de una mayor cantidad de gas de regeneración.

10 Un resultado adicional de nuestro método de regeneración de catalizador de craqueo fluidificado es que una porción importante de monóxido de carbono se convierte en la zona de regeneración de manera que el contenido en monóxido de carbono de los gases de chimenea que comprenden los gases de combustión procedentes del proceso de regeneración es considerablemente reducido. A la vista de la creciente demanda de protección ambiental, una reducción de monóxido de carbono, que es un grave contaminante atmosférico, constituye un resultado deseable de un proceso de regeneración de catalizadores. Por ejemplo, siguiendo el método de nuestra invención, 15 los niveles de monóxido de carbono en los gases de chimenea pueden ser reducidos a menos del 1 %, preferiblemente a menos del 0,1 % del volumen de los gases de chimenea sin tratamiento adicional. 20

25 Los gases de regeneración que contienen oxígeno que pueden ser empleados en el procedimiento de esta invención son los gases que contienen oxígeno molecular en mezcla con una proporción importante de un gas inerte diluyente. El aire es un gas de regeneración especialmente adecuado. Otros gases que pueden ser empleados son el aire enriquecido y el 30 oxígeno en combinación con dióxido de carbono y/u otros ga-



416376

1 ses inertes. Además, si es conveniente, puede agregarse va-
por de agua al lecho de fase densa junto con el gas de rege-
neración e independientemente de este último, para proporcio-
nar diluyentes inertes adicionales y/o gas de fluidificación
5 adicional. Con objeto de obtener un lecho de catalizador en
fase densa, adecuadamente fluidificado, con una buena trans-
misión de calor a través del lecho y que no contenga puntos re-
lativamente muertos donde las temperaturas locales pueden su-
perar a las temperaturas que producen daños al catalizador,
10 la velocidad específica del vapor del gas de regeneración pue-
de ser adecuadamente del orden de unos 0,2 a 6,0 pies/segun-
do (0,06 a 1,8 m/seg.). Como, según nuestro procedimiento,
la presión parcial del oxígeno en la zona de regeneración
puede ser empleada como parámetro de control para obtener una
15 buena regeneración del catalizador y para reducir el conteni-
do en monóxido de carbono de los gases de chimenea, pueden
proporcionarse unos medios de control adicionales para mante-
ner la velocidad específica de vapor en el lecho de fase den-
sa dentro de los límites deseados para obtener un lecho de
20 catalizador adecuadamente fluidificado. Por ejemplo, las va-
sijas empleadas en los actuales procesos de craqueo catalíti-
co comúnmente están constituidas por vasijas cilíndricas de
diámetro relativamente grande, provistas de medios de separa-
ción de sólido-gas, tales como separadores ciclónicos, sus-
pendidos cerca de su parte superior. Estas vasijas comúnmente
25 resisten una presión modesta del orden de 0 a unas 50 psig
(0 a 3,5 kg/cm² relativos). Por consiguiente, empleando pre-
siones dentro de la vasija de regeneración dentro del interva-
lo de 0 a 50 psig (0 a 3,5 kg/cm² relativos) y preferiblemen-
30 te de unas 15 a 45 psig (1,0 a 3,2 kg/cm²), es posible contro-

416376



1 lar la velocidad específica del vapor dentro del intervalo de
seado. Así, agregando oxígeno adicional en forma de gas de
regeneración conteniendo oxígeno y también aumentando la pre
5 sión, la velocidad específica de vapor puede ser mantenida
dentro de la gama de velocidades requerida para mantener un
buen lecho fluidificado en fase densa y la presión parcial
de oxígeno en la zona de regeneración puede ser mantenida pa
ra dar la regeneración deseada del catalizador y la baja con
centración de monóxido de carbono en los gases de chimenea.

10 Sorprendentemente, un lecho fluidificado de fase
densa mantenido dentro del intervalo deseado de temperatura,
en presencia de un exceso de gas de regeneración, proporciona
una conversión prácticamente completa del coque quemado en
15 dióxido de carbono en el lecho de fase densa. Una velocidad
de combustión específica del coque en el lecho de fase densa
comprendida aproximadamente entre 0,12 y 1,0 libras de coque
por libra de catalizador (0,12 y 1,0 kg/kg de catalizador) .
proporciona un tiempo de permanencia medio del catalizador en
el lecho de fase densa suficiente para permitir una combus
20 tión de coque suficiente para conseguir el bajo nivel desea
ble de carbono residual en el catalizador regenerado. El tiem
po de permanencia para la regeneración del catalizador hasta
el grado deseado y para mantener una temperatura de la fase
densa adecuada puede ser conseguido convenientemente ajustan
25 do el volumen de catalizador en el lecho de fase densa. El
lecho de catalizador de fase densa es aumentado para conseguir
un tiempo de permanencia adicional y disminuído si es necesari
o reducir el tiempo de permanencia del catalizador. Con ob
30 jeto de mantener la velocidad específica de combustión del co
que dentro de los límites que permiten controlar la temperatu

416376

- 14 -



27

1 ra del lecho de reacción dentro del intervalo deseado, el ni-
vel del lecho puede ser aumentado para reducir la velocidad
específica de combustión del coque. En general, la cantidad
de coque sobre el catalizador viene determinada por las condi-
5 ciones de operación dentro de la zona de reacción de los hi-
drocarburos. Son muy conocidos en la técnica anterior los mé-
todos de regulación de la cantidad de coque depositada sobre
el catalizador de craqueo y los métodos para conseguir el gra-
do deseado de conversión del material de carga hidrocarbonada
10 en un proceso de craqueo fluidificado y no forman parte de es-
ta invención. La discusión de los métodos de control de la
reacción de craqueo de hidrocarburos que se da a continuación
tiene por objeto mostrar la relación entre el proceso de rege-
neración de esta invención y la reacción de craqueo y no pre-
15 tendemos considerarlo como una limitación de la misma.

En una zona de craqueo catalítico donde una gran
parte del craqueo de los hidrocarburos se produce en un ele-
vador en el que se cargan la materia de carga hidrocarbonada y
el catalizador regenerado bajo unas condiciones tales que el
20 catalizador se encuentra en forma de fase diluída suspendida
en los vapores hidrocarbonados, la cantidad de coque deposita-
da sobre el catalizador en la zona de reacción puede ser con-
trolada ajustando el tiempo de permanencia del catalizador y
del hidrocarburo en los elevadores dentro de unos límites com-
25 prendidos aproximadamente entre 2 y 10 segundos, para conse-
guir una conversión de la carga hidrocarbonada y materiales
que hierven por debajo de unos 430°F (221°C) del orden de 50
a 95 %, empleando unas temperaturas de reacción comprendidas
aproximadamente entre 880 y 1000°F (471 y 538°C). En situacio-
30



416376

1 nes que emplean diferentes configuraciones de la reaccion
de craqueo de hidrocarburos, como reactores en los que toda
la reaccion se produce en un catalizador en fase densa o con
5 las que emplean una combinacion de craqueo en elevador y cra
queo en fase densa, la reaccion de craqueo puede ser controla
da por metodos muy conocidos en la tecnica anterior.

Los siguientes Ejemplos 1 y 2 ilustran las realiza
ciones de la invencion antes descrita.

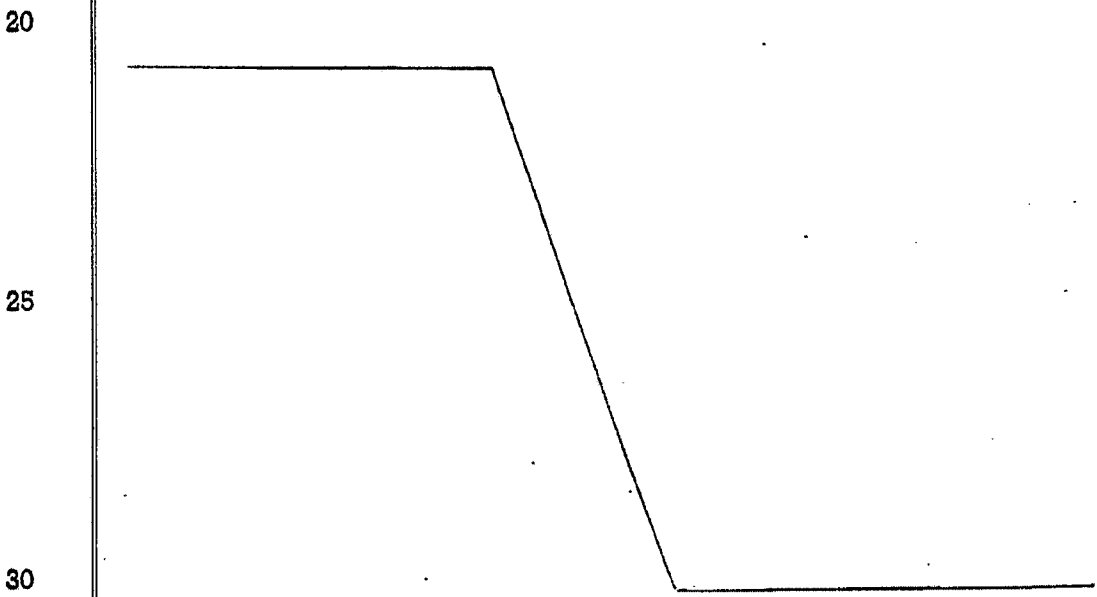
EJEMPLO 1

10 Se pone en marcha un proceso de craqueo catalitico
fluidificado continuo en unidad piloto en la que la carga de
hidrocarburos y el catalizador regenerado limpio se combinan
en la porcion inferior de un elevador y en la que el cataliza
dor y los vapores hidrocarbonados son descargados por la par
15 te superior de dicho elevador en una vasija de reaccion. En
este ultima, los vapores hidrocarbonados se desprenden del ca
talizador de craqueo usado y este ultimo se mantiene en for
ma de lecho fluidificado dentro de la vasija de reaccion por
debajo de la salida del elevador mediante la accion de vapor
20 de agua de arrastre primario. Desde la vasija de reaccion,
el catalizador usado es continuamente sacado a una seccion
de arrastre donde los vapores hidrocarbonados arrastrables
son separados del catalizador mediante la accion de arrastre
del vapor de agua. Desde la seccion de arrastre el cataliza
25 dor usado es transferido continuamente a una vasija de rege
neracion. Esta ultima esta constituida por una vasija cilin
drica vertical provista de medios para introducir continua
mente en la misma el catalizador usado, medios para sacar el
catalizador regenerado, una boquilla proxima al fondo para
30 la introduccion de gas de regeneracion que contiene oxigeno,



416376

1 por ejemplo aire, un separador ciclónico próximo a la parte
superior de dicha vasija para la separación del catalizador
de los gases de chimenea resultantes de la regeneración de
aquél y un conducto de evacuación para sacar los gases de
5 chimenea de la vasija de regeneración. Esta última está pro-
vista de válvulas, conductos, pares termoeléctricos, manóme-
tros, llaves de muestreo y dispositivos de medida del caudal
necesarios para obtener los datos indicados en este ejemplo.
En este ejemplo, el catalizador utilizado a una temperatura
10 de unos 950°F (510°C) es agregado continuamente a la vasija
de regeneración a través de una boquilla de entrada del ca-
talizador. En la vasija de regeneración, el catalizador se man-
tiene en un lecho fluidificado denso empleando aire. La rege-
neración del catalizador se lleva a cabo a temperaturas cre-
15 cientes de la fase densa. Se realizan análisis Orsat de los
gases de chimenea y análisis del carbono residual del catali-
zador regenerado a diferentes condiciones de operación. Las
condiciones de operación y los resultados de los ensayos se
encuentran en la siguiente Tabla I.



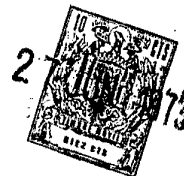


TABLA I

Operación número	1	2	3	4	5	6	7	8
Aire al regenerador, SCF/h (m ³ /h)	606 (17,15)	605 (17,2)	615 (17,40)	657 (18,59)	690 (19,53)	738 (20,89)	791 (22,39)	899 (25,44)
Temperatura de la fase densa, °F (°C)	1245 (674)	1243 (673)	1252 (678)	1280 (693)	1330 (721)	1391 (755)	1417 (769)	1411 (766)
Análisis del gas de chimenea (Orsat)								
CO ₂ , % vol.	11,8	12,0	12,0	13,0	14,8	16,4	12,0	12,0
O ₂ , % vol.	0,6	0,4	0,2	0,2	0,8	1,4	5,4	6,2
CO, % vol.	7,8	7,6	6,4	5,6	1,8	0,0	0,6	0,0
Carbono sobre el catalizador regenerado, % en peso	0,32	0,43	0,3	0,2	0,12	0,12	0,12	0,11
Rendimiento de coque (% de alimentación limpia)	-	7,53	7,26	7,70	7,16	7,37	6,19	6,68

Como puede deducirse de los datos de la Tabla I, a medida que aumenta la temperatura del lecho de catalizador de fase densa, disminuye la cantidad de monóxido de carbono presente en los gases de chimenea. A unos 1391°C (755°C) (operación 6), el contenido en monóxido de carbono de los gases de chimenea es 0% por el método de análisis Orsat. Una parte importante del monóxido de carbono resultante de la combustión del coque sobre el catalizador se ha convertido en dióxido de carbono en el lecho de fase densa y, por consiguiente, se produce muy poca "post-combustión" en la fase diluída. Los resultados indicados en la Columna 6 de este experimento, donde el monóxido de carbono en los gases de chimenea ha sido prácticamente eliminado y el carbono residual sobre el catalizador regenerado se ha reducido a alrededor del 0,12 % en peso y donde la post-combustión del monóxido de carbono en la fase diluída no es excesiva, demuestran las ventajas de



27

1 esta invención sobre los procedimientos de regeneración conocidos de la técnica anterior.

EJEMPLO 2

5 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 para demostrar la necesidad de obtener una temperatura suficiente en el lecho del regenerador de fase densa para reducir considerablemente el contenido en CO de los gases de chimenea y reducir el carbono residual sobre el catalizador regenerado. La segunda operación se realizó a una temperatura
10 constante del regenerador del orden de 1130°F (610°C). El caudal de aire se aumentó para proporcionar un exceso sustancial de oxígeno en los gases de chimenea. Sin embargo, como puede observarse en los datos de la Tabla II dada a continuación, el contenido en CO de los gases de chimenea no se redujo considerablemente y el carbono residual sobre el catalizador regenerado tampoco se redujo.
15

TABLA II

Operación nº	1	2	3	4	5	6	7	8
20 Aire al regenerador, SCFH (m ³ /h)	449 (12,71)	449 (12,71)	487 (13,78)	522 (14,77)	557 (15,76)	593 (16,78)	638 (18,05)	638 (18,05)
Temperatura de la fase densa, °F (°C)	1122 (605)	1106 (597)	1114 (601)	1036 (558)	1130 (610)	1116 (602)	1129 (609)	1132 (611)
Análisis de los gases de chimenea (Orsat)								
25 CO ₂ , % vol.	11,8	11,0	11,4	11,0	8,8	8,0	8,6	9,8
O ₂ , % vol.	0,6	0,8	0,9	1,0	3,2	3,0	4,4	5,0
CO, % vol.	4,6	6,2	5,2	6,0	6,0	5,0	6,0	5,0
Carbono sobre el catalizador regenerado, % peso	0,16	0,12	0,45	0,45	0,13	0,20	0,23	0,17
30 Rendimiento de coque (% de alimentación límite)	4,84	5,07	5,29	5,79	5,44	5,47	6,05	5,99



1 Los resultados de este experimento demuestran que
la temperatura del lecho de catalizador de fase densa en el
regenerador debe ser aumentada por encima de las temperaturas
normalmente aceptadas de regeneración del catalizador fluído
5 para promover una conversión prácticamente completa de CO en
CO₂. Además, el exceso de aire a temperaturas de regeneración
relativamente bajas no es suficiente para convertir práctica-
mente la totalidad de CO en CO₂ dentro de la zona de regene-
ración.

10 En otra realización de esta invención, el gas de re-
generación es comprimido y calentado antes de su introducción
en la zona de regeneración. La presión de gas es aumentada
hasta unas 30 a 50 psig (2,1 a 3,5 kg/cm² relativos) y la tem-
peratura es aumentada hasta unos 100 a 300°F (55,5 a 167°C)
15 por debajo de la temperatura que se está manteniendo en la
zona de regeneración.

Un método de obtención de un gas de regeneración ade-
cuado a estas presiones y temperaturas consiste en utilizar
los gases que salen de una turbina de gas de combustión, en
20 la que un gas conteniendo oxígeno, habitualmente aire, se com-
prime en un compresor de flujo axial, se inyecta combustible
en el aire y se quema en una cámara de combustión, expandien-
do los gases de combustión calientes resultantes a través de
una turbina y descargándolos en la zona de regeneración del
25 catalizador. Para proporcionar oxígeno suficiente en los ga-
ses de salida de la turbina, debe introducirse en la cámara
de combustión de la misma de 10 a 20 veces la cantidad teóri-
ca de oxígeno requerido para quemar el combustible.

30 Actualmente se están empleando aparatos comerciales
que utilizan los conceptos de craqueo en elevador segregado

416376

27



1 y uso de un catalizador zeolítico. Un aparato especialmente
preferido de este tipo es el descrito en la patente estadouni
dense 3.619.415 en el que las materias primas de carga son
5 craqueadas en dos elevadores alargados que terminan en un
reactor de cámara cónica donde puede tener lugar un nuevo
craqueo en lecho denso del material más refractario. Un ele-
vador atraviesa la pared cónica del reactor terminando en una
salida dirigida hacia abajo sobre la fase densa de cataliza-
dor, mientras que el segundo elevador atraviesa la pared del
10 reactor descargando hacia abajo en la zona de arrastre de la
primera etapa. Introduciendo gas-oil limpio en el elevador
que termina en la fase diluída y gas-oil reciclado en el
otro, es posible que los elevadores individuales trabajen en
condiciones específicamente ajustadas para obtener el craqueo
15 óptimo de la materia prima de alimentación particular que pa-
sa a través de los mismos. Ambas materias de alimentación
son sometidas a craqueo en elevador mientras que el gas-oil
reciclado más refractario también es sometido a un craqueo
adicional en el lecho fluidificado del reactor.

20 Entre las materias primas de alimentación que pue-
den ser sometidas eficazmente al craqueo catalítico en el
moderno equipo antes descrito y con las que puede emplearse
el procedimiento de esta invención se encuentran los materia-
les tales como gas-oil virgen, gas-oil reciclado o ciclado,
25 nafta virgen y nafta reciclada. Mediante el uso de múltiples
elevadores, que en algunos casos pueden ser dos, tres o más
elevadores, las diversas materias primas de alimentación pue-
den ser segregadas o combinadas según sus propiedades de cra-
queo para hacer un uso óptimo de este equipo.

30

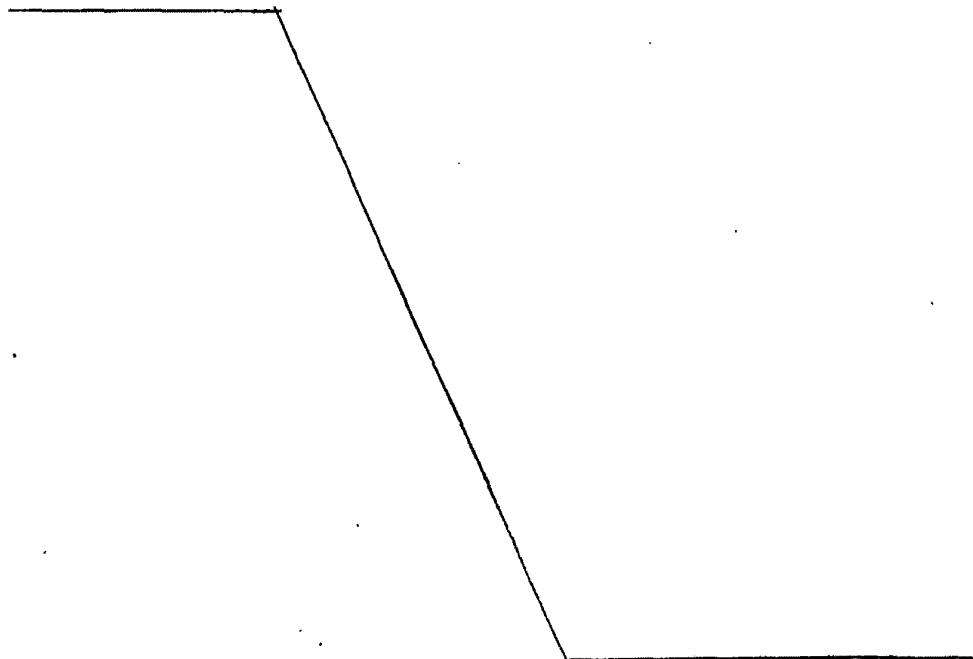
416376



1
5
10
15
20
25
30

EJEMPLO 3

Lo que sigue ilustra esta realización de la invención y demuestra sus ventajas sobre otros procedimientos de la técnica anterior. Se realizó una serie de dos operaciones en una unidad de craqueo catalítico fluído con el diseño de dos elevadores antes descrito. En el primer elevador se introduce gas-oil virgen que descarga en el espacio de vapor del reactor, pasando un gas-oil ciclado a través del segundo elevador y del lecho denso de catalizador en el reactor. Se emplea un caudal de alimentación limpia de 20.570 barriles diarios con una relación de producción de 2,0. En la Operación 1, que ilustra la técnica anterior, un compresor proporciona el aire al regenerador mientras que en la Operación 2, que ilustra esta invención, sirven como gas regenerador los gases de salida de una turbina que contienen alrededor de 20 % en volumen de oxígeno. En la siguiente tabla se comparan las dos operaciones en condiciones de equilibrio.



416376

- 22 -



	<u>Operación</u>	<u>Operación I</u>	<u>Operación II</u>
1	Alimentación limpia, barriles/día	20.570	20.570
	Relación de producción	2,0	2,0
5	Regenerador		
	Presión, psig (kg/cm ²)	25,0 (1,7)	25,0 (1,7)
	Temperatura, °F (°C)	1031 (555)	1158 (626)
	Combustión de coque, libras/h (kg/h)	19.546 (8866)	16.831 (7635)
	Rendimiento de coque, % en peso	7,2	6,2
10	Circulación de catalizador, toneladas/minuto (Tm/minuto)	49,3 (50,1)	24,3 (24,7)
	Temperatura del aire ambiente, °F (°C)	79 (26)	79 (26)
15	Gas conteniendo oxígeno al regenerador, °F (°C)	289 (143)	1050 (566)

Como puede observarse en estos datos, la invención ofrece varias ventajas. Se obtiene un menor rendimiento de coque que se reflejará casi completamente en un mayor rendimiento de producto líquido. La circulación de catalizador disminuye aproximadamente en un 50 %, lo que significa que pueden emplearse conductos verticales más pequeños y evaporadores por arrastre del catalizador de menor tamaño. En una unidad de transformación de una elevación dada, la menor circulación del catalizador da lugar a una mayor diferencia en la válvula deslizante, es decir, a una mayor caída de presión medida a través de la válvula en la dirección del flujo. Como las temperaturas del lecho y de regeneración son aumentadas, la cantidad de carbono sobre el catalizador regenerado será reducida para una eficacia dada del regenerador. Naturalmente, esta menor proporción de carbono aumentará el rendi-

416376



1 miento y la selectividad.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de craqueo catalítico fluidificado continuo que comprende una etapa de reacción y una etapa de regeneración del catalizador, en el que un material de carga hidrocarbonado se pone en contacto continuamente con un catalizador de craqueo en una zona de reacción, bajo condiciones de craqueo, para producir vapores hidrocarbonados craqueados y catalizador contaminado de coque y caliente, siendo continuamente cargado el catalizador contaminado de coque a una zona de regeneración para ponerlo en contacto con un gas regenerador que contiene oxígeno molecular, a temperatura elevada y durante un tiempo suficiente para producir un catalizador regenerado con una contaminación por coque sustan-
10 cialmente reducida, siendo fluidificado el catalizador en la zona de reacción por el flujo ascendente del gas regenerador para formar un lecho de catalizador de fase densa y una fase diluida de catalizador; cuyo procedimiento comprende la regeneración del catalizador contaminado de coque en la zona de regeneración utilizando una temperatura elevada y un flujo continuo de gas regenerador suficiente para convertir prácticamente la totalidad del coque quemado en dióxido de carbono.
15 20 25

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el caudal de gas regenerador a la zona de regeneración se ajusta para mantener una concentración de oxígeno en los gases de chimenea procedentes del proceso superior a alrededor del 1% en volumen.

30
Rg



416376

1 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de una importante proporción del coque quemado es convertido
en dióxido de carbono en el lecho de catalizador de fase den-
sa de manera que prácticamente no se produce post-combustión
5 en la fase diluída.

 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó
3, donde la temperatura en el lecho de catalizador de fase
densa se mantiene dentro de un intervalo comprendido aproxi-
madamente entre 1275°F (690°C) y 1500°F (815°C).

10 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, don-
de el citado intervalo de temperatura está comprendido apro-
ximadamente entre 1300°F (704°C) y 1400°F (760°C).

 6. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde la temperatura es controlada
15 variando la velocidad de adición del gas regenerador.

 7. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde la temperatura en la fase di-
luída de catalizador no pasa de unos 1500°F (815°C).

20 8. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde el gas regenerador es aire.

 9. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de la concentración de oxígeno se mantiene dentro de un inter-
valo comprendido aproximadamente entre 1 y 10 % en volumen.

25 10. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, donde el contenido en monóxido de car-
bono de los gases de chimenea se mantiene dentro de un inter-
valo comprendido aproximadamente entre 0 y 0,1 % en volumen.

30 11. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde las condiciones se ajustan de
manera que el coque residual sobre el catalizador regenerado

Handwritten initials or signature.

416376

- 25 -

27



1 está comprendido aproximadamente entre 0 y 0,1 % en peso.

5 12. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el gas regenerador es comprimido a una presión del orden de 30 a 50 psig (2, 1 a 3,5 kg/cm² relativos) y calentado hasta unos 100 a 300°F (55,5 a 167°C) por debajo de la temperatura que se mantiene en la zona de regeneración, antes de su introducción en dicha zona.

10 13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde el gas de regeneración está constituido por el gas que sale de una turbina de gases de combustión en cuya cámara de combustión se introduce aire que contiene de 10 a 20 veces la cantidad teórica de oxígeno requerida para quemar el combustible de la turbina.

15 14. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO DE CRAQUEO CATALITICO FLUIDIFICADO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 de Junio 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

30