

20 NOV. 1975

P.- 61.696

Case: 1643
Complete oxidation
OF CO TO CO₂

442834

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de UOP INC.

Int. Cl. C10G

entidad norteamericana

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

por: "UN METODO PARA INICIAR LA OXIDACION ESENCIALMENTE
COMPLETA DE CO A CO₂ EN UN LECHO DE CATALIZADOR DE
FASE DENSA"

20 DIC. 1976

CONCEDIDA

Esta invención se refiere a un método para iniciar una conversión esencialmente completa de CO en CO₂ que es específicamente aplicable a la regeneración del catalizador de craqueo catalítico fluidizado agotado en unidades de craqueo catalítico fluido (de aquí en adelante FCC).

Una unidad de FCC convencional comprende una zona de reacción de los hidrocarburos, una zona de separación de componentes volátiles, una zona de regeneración del catalizador agotado, una tubería de separación del catalizador agotado, y una tubería de separación del catalizador regenerado. Otro equipo incluye un precalentador del material de carga, un calentador del gas de regene-

ración de nuevo aporte, un fraccionador de los productos, y una cámara de combustión externa para oxidar el monóxido de carbono (CO) presente en el gas de regeneración agotado a dióxido de carbono (CO₂).

Las técnicas de regeneración en las que un catalizador agotado fluidizado que contiene coque se regenera en una zona de regeneración son bien conocidas. La técnica anterior ha tratado de resolver los problemas asociados con la regeneración del catalizador fluidizado agotado por una eliminación máxima del coque depositado sobre el catalizador, intentando al mismo tiempo prevenir o eliminar por completo la postcombustión de CO a CO₂ en cualquier porción de la zona de regeneración.

Específicamente, constituye una práctica presente de refino operar en las zonas de regeneración convencionales (en las que no tiene lugar combustión del CO) de tal modo que se excluye esencialmente la conversión del CO en CO₂ en cualquier lugar de la zona de regeneración y especialmente excluir la combustión posterior en la fase de catalizador diluido en la que existe poca capacidad de disipación de calor para absorber el calor de reacción y en la que puede producirse, como consecuencia de ello, el deterioro por el calor de los ciclones y otro equipo de separación. La combustión posterior en las zonas de regeneración convencionales se impide muy fácilmente limitando la

cantidad de gas de regeneración de nuevo aporte que entra en la zona de regeneración. Sin suficiente oxígeno presente para soportar la reacción de conversión de CO en CO₂, simplemente no puede producirse la combustión posterior, cualquiera que sea la temperatura en la zona de regeneración. Además, las temperaturas en las zonas de regeneración convencionales se limitan generalmente a menos de 677°C. A estas temperaturas, la velocidad de la reacción de oxidación del CO es considerablemente reducida. La práctica usual, familiar para los expertos en la técnica de los procedimientos de FCC, en la puesta en marcha de una zona de regeneración convencional, es limitar manualmente el caudal de gas de regeneración de nuevo aporte a la zona de regeneración a una cantidad suficiente para producir un gas de regeneración parcialmente agotado pero insuficiente para mantener la combustión posterior al mismo tiempo que se limitan las temperaturas en la zona de regeneración a 677°C. Este caudal requerido es usualmente equivalente a 8 a 12 gramos de aire por gramo de coque. Cuando se ha conseguido un control de estado razonablemente estacionario, la práctica típica consiste en regular después de ello este caudal de gas de regeneración de nuevo aporte directamente en respuesta a un pequeño gradiente de temperatura entre la temperatura de salida del gas de regeneración (o la temperatura del es-

pacio de desprendimiento de la fase diluida) y la temperatura del lecho denso para mantener automáticamente este caudal adecuado de gas de regeneración de nuevo aporte para excluir esencialmente la combustión posterior de CO a CO₂ en cualquier punto en el interior de la zona de regeneración. Si bien tal práctica produce una pequeña cantidad de O₂, en estos procedimientos de la técnica anterior se opera de tal modo que se excluya la conversión esencialmente completa de CO en CO₂.

Hasta la aparición de los catalizadores que contienen zeolitas, hubo escaso incentivo económico para una conversión esencialmente completa de CO en CO₂ en la zona de regeneración. El calor de combustión que podría haberse recuperado por el procedimiento, era simplemente innecesario para dicho procedimiento; generalmente no se practicaba precalentamiento alguno de la alimentación a la zona de reacción de los hidrocarburos, y el mayor rendimiento de coque obtenido con los catalizadores amorfos era generalmente plenamente suficiente para proporcionar el calor requerido para el balance térmico del procedimiento global. La utilización efectiva de los catalizadores que contienen zeolitas con sus tendencias menores a la producción de coque, sin embargo, requirió a menudo un ajuste del balance global de calor, lo que se consiguió normalmente por adición de un precalentador de la

alimentación. Si bien se añadía energía térmica al extremo anterior del procedimiento, la energía química del gas de chimenea que salía de la zona de regeneración se expulsaba en muchos casos a la atmósfera o se recuperaba simultáneamente en una cámara de combustión de CO externa. Así, un diagrama de procesos típico indicaría entonces que se aportaba energía al procedimiento y se retiraba después del mismo por dos instalaciones exteriores, representando ambas una inversión importante de capital.

Se ha encontrado ahora que es posible iniciar y mantener en condiciones de seguridad una conversión esencialmente completa de CO en CO₂ en la zona de regeneración. Más particularmente, se ha encontrado que es posible iniciar y mantener una conversión esencialmente completa de CO en CO₂ en el interior de un lecho denso de catalizador fluidizado localizado en la porción del fondo de una zona de regeneración. La presente invención se refiere específicamente a un método para iniciar la conversión esencialmente completa de CO en CO₂ en el interior de un lecho de fase densa de catalizador mantenido en una zona de regeneración. Como etapa final del método de la presente invención, el coque y el CO se oxidan en condiciones de oxidación que incluyen una temperatura de 677°C a 760°C para producir un catalizador regenerado que tiene un contenido de carbono particular y un gas de regeneración ago

tado.

Si bien algunas referencias de la técnica anterior propugnan ampliamente el uso de temperaturas mayores que 677°C en las zonas de regeneración, aquéllas se refieren a excluir la combustión posterior en las zonas de regeneración y no propugnan o sugieren el método de la presente invención para iniciar a propósito la conversión esencialmente completa de CO en CO_2 en una zona de regeneración. Además, el presente método reconoce que una conversión esencialmente completa de CO en CO_2 no puede iniciarse por temperaturas superiores a 677°C exclusivamente; en efecto, el método de la presente invención requiere como una etapa diferenciada el paso de una cantidad de gas de regeneración de nuevo aporte estequiométricamente suficiente al lecho denso para hacer posible la conversión esencialmente completa de CO en CO_2 . Sin la presencia de suficiente cantidad de O_2 , las temperaturas más altas que 677°C ni iniciarán ni mantendrán la combustión posterior. Una temperatura mayor que 677°C asegura una velocidad de reacción lo bastante rápida, de tal modo que la conversión de CO en CO_2 se completará esencialmente en el seno del lecho denso de la zona de regeneración.

Es un objeto de esta invención proporcionar un método para iniciar una oxidación esencialmente completa de

CO a CO₂ en un lecho de catalizador en fase densa mantenido en una zona de regeneración (conectada a una zona de reacción de los hidrocarburos), método que comprende las etapas siguientes: (a) hacer pasar al lecho denso de catalizador, catalizador agotado y gas de regeneración de nuevo aporte a un primer caudal suficiente para oxidar el coque a fin de producir un catalizador regenerado que tiene un primer contenido de carbono y un gas de regeneración parcialmente agotado; (b) oxidar el coque en condiciones de oxidación primeras para producir un catalizador regenerado que tiene dicho primer contenido de carbono y un gas de regeneración parcialmente agotado que contiene CO; (c) aumentar el contenido de coque de dicho catalizador regenerado desde dicho primer contenido de carbono a un segundo contenido de carbono 0,1 a 0,5% en peso mayor que dicho primer contenido de carbono; (d) mantener dicho segundo contenido de carbono hasta alcanzar una temperatura de lecho denso de estado estacionario; (e) hacer pasar al lecho de fase densa gas de regeneración de nuevo aporte a un segundo caudal al menos estequiométricamente suficiente para producir un catalizador regenerado que tiene un tercer contenido de carbono, menor que dicho primer contenido de carbono, y suficiente para producir un gas de regeneración agotado; y, (f) oxidar el coque y el CO en segundas condiciones de oxidación para produ-

cir un catalizador regenerado que tiene dicho tercer contenido de carbono y un gas de regeneración agotado.

La zona de regeneración comprenderá preferiblemente un lecho de catalizador de fase densa y una región de catalizador de fase diluida superpuesta al lecho.

El término "catalizador agotado", tal como se usa en esta memoria descriptiva, significa catalizador retirado de un recipiente de reacción de hidrocarburos a causa de la actividad reducida ocasionada por los depósitos de coque. El catalizador agotado que pasa al interior del primer lecho denso puede contener cualquier valor comprendido entre unas pocas décimas y 5% en peso de carbono, pero típicamente en las operaciones de FCC, el catalizador agotado retirado de la zona de reacción de los hidrocarburos contendrá desde 0,5 a 1,5% en peso de carbono.

El término "catalizador regenerado", tal como se usa en esta memoria descriptiva, significará catalizador del que se ha eliminado al menos una porción de coque. El catalizador regenerado tendrá generalmente un contenido de carbono que va desde 0,01 a 0,5% en peso. El catalizador regenerado producido en las zonas de regeneración de combustión del CO contendrá menores proporciones de carbono residual que el catalizador regenerado producido en zonas de regeneración sin combustión del CO.

En este punto, debe indicarse la relación entre el término "coque" y el término "carbono". El término "coque" se refiere a un material que comprende principalmente carbono e hidrógeno, que se deposita sobre el catalizador en la zona de reacción de los hidrocarburos y que se elimina, en grados variables, por oxidación en una zona de regeneración. La mayoría del coque es carbono, pero el hidrógeno puede constituir del 5 al 15% en peso de dicho coque.

En la descripción del método de la presente invención, se hace referencia a un catalizador regenerado que tiene contenidos diferentes de carbono residual, a los que se hace referencia más particularmente como los contenidos de carbono "primero", "segundo" y "tercero".

El primer contenido de carbono es aquel contenido de carbono en el catalizador regenerado producido por una zona de regeneración que opera en condiciones tales que no tiene lugar una conversión esencialmente completa de CO en CO₂ en dicha zona de regeneración. Este sería el contenido de carbono de los catalizadores regenerados producidos por las zonas de regeneración convencionales (sin combustión del CO) utilizadas ampliamente hoy en día y, como se describe adicionalmente más adelante, es el contenido de carbono de los catalizadores regenerados producidos durante un escalón o etapa del presente método.

do de iniciación de la conversión de CO en una zona de regeneración por combustión del CO. El primer contenido de carbono estará comprendido típica y preferiblemente dentro del intervalo de 0,1 a 0,6% en peso de carbono.

El segundo contenido de carbono será un contenido de coque de 0,1 a 0,5% en peso más alto que el primer contenido de carbono. Típica y preferiblemente, el segundo contenido de carbono estará comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,8% en peso de carbono. El segundo contenido de carbono se alcanza por cualquiera de entre varios métodos posibles tal como se exponen en detalle más adelante en esta memoria.

El tercer contenido de carbono será el contenido de carbono en el catalizador regenerado producido en una zona de regeneración con combustión de CO que funciona en condiciones tales que el CO se convierte de un modo esencialmente completo en CO₂. Preferiblemente, el tercer contenido de carbono estará comprendido dentro del intervalo de 0,01 a 0,09% en peso de carbono.

El término "gas de regeneración", tal como se usa en esta memoria descriptiva, significará, en un sentido genérico, cualquier gas que esté con contacto con el catalizador o que haya estado en contacto con el catalizador en el interior de la zona de regeneración. Especí-

ficamente, el término "gas de regeneración" de nuevo aporte" incluirá gases que contienen oxígeno libre tales como aire ordinario o aire enriquecido o deficiente en oxígeno, que pasan al interior del lecho denso de la zona de regeneración para hacer posible la oxidación del coque depositado sobre el catalizador agotado en dicho lugar. El término oxígeno libre hará referencia a oxígeno no combinado presente en un gas de regeneración.

El término "gas de regeneración parcialmente agotado" hará referencia a un gas de regeneración que ha estado en contacto con catalizador en el interior del lecho de fase densa del catalizador y que contiene una cantidad reducida de oxígeno libre en comparación con el gas de regeneración de nuevo aporte. El gas de regeneración parcialmente agotado contendrá generalmente varias unidades por ciento en volumen de cada uno de los componentes: nitrógeno, oxígeno libre, monóxido de carbono, y dióxido de carbono y agua. Más específicamente, el gas de regeneración parcialmente agotado contendrá de 7 a 14% en volumen de cada uno de los componentes monóxido de carbono y dióxido de carbono.

El término "gas de regeneración agotado" significará un gas de regeneración que contiene una concentración reducida de CO en comparación con el gas de regeneración parcialmente agotado. Preferiblemente, el gas de regeneración

ración agotado contendrá menos de 1000 partes por millón de CO y más típica y preferiblemente, menos de 500 partes por millón de CO. Por tanto, es evidente que el término "combustión esencialmente completa de CO", tal como se utiliza en esta memoria, significará que la concentración de CO en la zona de regeneración agotada se ha reducido a menos de 1000 partes por millón, y más preferiblemente a menos de 500 partes por millón. Oxígeno libre, dióxido de carbono, nitrógeno, y agua estarán también presentes en el gas de regeneración agotado. La concentración de oxígeno libre del gas de regeneración agotado estará comprendida generalmente entre 0,1 y 10% en volumen de dicho gas de regeneración agotado, y más preferiblemente será de 0,2 a aproximadamente 5% en volumen.

Con objeto de iniciar y mantener una combustión esencialmente completa del CO a CO₂ en el seno del lecho denso de una zona de regeneración, tienen que satisfacerse dos requisitos: la temperatura del lecho denso tiene que ser lo bastante elevada para dar lugar a una velocidad de la reacción de oxidación del CO lo bastante rápida, y la cantidad de gas de regeneración de nuevo aporte tiene que ser estequiométricamente suficiente para una oxidación esencialmente completa del CO.

La velocidad de reacción de oxidación del CO tiene que ser lo bastante alta para permitir una combustión

esencialmente completa del CO en el transcurso de un tiempo de permanencia razonable del gas en el lecho denso de la zona de regeneración. Si la velocidad de reacción es demasiado lenta, es posible que la totalidad de la combustión del CO no se complete en el intervalo de tiempo que el gas de regeneración parcialmente agotado permanece en el lecho denso en el que existe suficiente densidad de catalizador para absorber el calor de reacción. En esta situación, la combustión del CO puede tener lugar en la región de fase diluida de la zona de regeneración o en la tubería del gas de chimenea fuera de la zona de regeneración, donde no es deseable. Una temperatura del lecho denso superior a un cierto valor mínimo, generalmente 677°C , es por tanto importante a fin de garantizar la velocidad de reacción adecuada.

La temperatura del lecho denso deseada se consigue por la oxidación de suficiente combustible en el lecho denso de la zona de regeneración. Si bien algo del calor liberado por la oxidación del combustible en el lecho denso se pierde a los alrededores, dicha cantidad de calor perdido es una fracción pequeña del calor total liberado, y por consiguiente se reconoce en general que la operación en la zona de regeneración de FCC es esencialmente adiabática. Como la operación en la zona de regeneración es adiabática, la temperatura del lecho

denso es una función directa de la cantidad de combustible oxidado en el lecho denso. A medida que aumenta la cantidad total de combustible oxidado en el lecho denso, se eleva la temperatura del lecho denso. Hasta que se inicia la conversión buscada del CO en CO₂ en el seno del lecho denso en una zona de regeneración en la que se está operando para producir un gas de regeneración parcialmente agotado, el combustible es principalmente coque depositado sobre el catalizador agotado, pero incluirá también cualesquiera hidrocarburos adsorbidos o intersticiales que pasan junto con el catalizador agotado al interior del lecho denso y cualquier aceite de antorcha quemado en el lecho denso. De hecho, durante la puesta en marcha inicial del procedimiento de FCC, el combustible es principalmente aceite de antorcha hasta que se ha acumulado suficiente coque sobre el catalizador. Cuando se inicia la conversión intencionada del CO en CO₂, entonces el CO contribuye significativamente al combustible total quemado en el lecho denso.

La cantidad adecuada de gas de regeneración de nuevo aporte es importante, dado que sin oxígeno presente en cantidad suficiente no puede producirse la oxidación de ningún combustible. Específicamente, por lo que concierne al método de esta invención, la cantidad de gas de regeneración de nuevo aporte tiene que ser como mínimo

mo estequiométricamente suficiente para una oxidación esencialmente completa del CO. Además, una vez que se inicia la conversión del CO, es importante que esté presente algún exceso de gas de regeneración de nuevo aporte más allá de la cantidad estequiométricamente requerida para asegurar la conversión esencialmente completa del CO.

Así, bien sea controlando la cantidad de combustible que entra en la zona de regeneración, o bien controlando la cantidad de gas de regeneración de nuevo aporte que permitiría la combustión de un combustible o combustibles particulares, o por una combinación de ambos métodos, la temperatura del lecho denso puede controlarse en cualquier valor comprendido entre 400 y 760°C. La cantidad de combustible puede controlarse de diversas maneras. La cantidad de aceite de antorcha inyectado en la zona de reacción puede, por supuesto, aumentarse o disminuirse fácil y directamente. La cantidad de coque sobre el catalizador agotado se puede controlar típicamente variando las condiciones de funcionamiento en la zona de reacción de los hidrocarburos, tales como la temperatura, o variando la composición del material de alimentación a dicha zona de reacción. Específicamente, se produce más coque sobre el catalizador agotado a medida que las condiciones en la zona de reacción de los hidrocarbu

ros se hacen más severas o a medida que el material de alimentación se hace más pesado, esto es, a medida que aumenta el contenido de carbono Conradson del material de alimentación. Como se expone con mayor detalle más adelante en esta memoria, la cantidad de carbono sobre el catalizador regenerado puede, con independencia de cualesquiera condiciones en la zona de reacción de los hidrocarburos, aumentarse también reduciendo la cantidad de gas de regeneración de nuevo aporte introducida en la zona de regeneración.

Es práctica común limitar las temperaturas de funcionamiento de las zonas de regeneración convencionales a 677°C por una combinación de control de la cantidad de coque depositada sobre el catalizador agotado y control de la cantidad de gas de regeneración de nuevo aporte introducida en la zona de regeneración para excluir la oxidación del CO. El control del coque se consigue más específicamente limitando la temperatura en la zona de reacción de los hidrocarburos a un cierto valor máximo, o limitando a un cierto valor máximo la cantidad de aceite de fangos de lavado productor de coque recirculada a la zona de reacción de los hidrocarburos. Estos valores máximos se determinan, para cualquier material de alimentación particular, primariamente por la experiencia de operación en el procedimiento FCC. Se desea una tempera

tura próxima a 677°C para producir el catalizador regenerado lo más caliente posible, pero dicha temperatura está limitada a un máximo de 677°C tanto por las limitaciones metalúrgicas como a fin de que la velocidad de la reacción de combustión posterior, en el caso de que se produzca la misma durante las alteraciones del procedimiento, sea relativamente lenta. En algunos procedimientos de FCC, particularmente en aquéllos que emplean catalizadores que contienen zeolitas y que tratan materiales de alimentación ligeros, puede ser necesario quemar continuamente aceite de antorcha en la zona de regeneración para mantener una temperatura de 677°C.

Teniendo en cuenta la exposición que antecede, se volverá ahora a una exposición de las etapas específicas del método de la presente invención.

En el método de la presente invención, catalizador agotado y gas de regeneración de nuevo aporte se hacen pasar en primer lugar a un lecho denso en la zona de regeneración. Más específicamente, se hace pasar inicialmente gas de regeneración de nuevo aporte al interior del lecho denso a un primer caudal suficiente para oxidar el coque con el fin de producir un gas de regeneración parcialmente agotado. Limitando el gas de regeneración de nuevo aporte al suficiente para producir un gas de regeneración parcialmente agotado, queda excluida hasta aquí

la conversión esencialmente completa del CO en CO₂. Aún más específicamente, este primer caudal estará comprendido preferiblemente dentro del intervalo equivalente a 8 a 12 gramos de aire por gramo de coque que entra en la zona de regeneración. El coque se oxida luego en las primeras condiciones de oxidación para producir un catalizador regenerado que tiene un primer contenido de carbono, definido anteriormente en esta memoria, y un gas de regeneración parcialmente agotado.

Las primeras condiciones de oxidación incluirán una temperatura de lecho denso comprendida entre 621 y 677°C, no por causa de ninguna limitación metalúrgica sino a fin de que la velocidad de la reacción de combustión posterior, en el caso de que tenga lugar durante las condiciones de puesta en marcha no uniformes, sea relativamente lenta. Durante la puesta en marcha se quemará aceite de antorcha en la zona de regeneración hasta que se haya depositado suficiente coque sobre el catalizador en la zona de reacción de los hidrocarburos. Después de ello, el aceite de antorcha se reducirá o eliminará gradualmente a medida que la cantidad de coque sobre el catalizador agotado aumenta, y la temperatura del lecho denso estará limitada por los métodos arriba descritos. Otras primeras condiciones de oxidación incluirán una presión de operación comprendida entre 1 y 4,4 atmósferas, siendo el interva-

lo preferido el comprendido entre 2 y 3,7 atmósferas. Adicionalmente, las velocidades superficiales del gas de regeneración de nuevo aporte estarán limitadas a la velocidad de transporte, esto es, la velocidad más allá de la cual el catalizador sería arrancado del lecho denso hacia arriba hasta la región de la fase diluida. Las velocidades superficiales del gas serán por tanto menores que 0,9 metros por segundo, siendo el intervalo usual el comprendido entre 0,5 y 0,8 metros por segundo. Cualquiera de varios métodos posibles podría utilizarse para impedir el caudal excesivo de gas de regeneración de nuevo aporte. Un método consistiría en emplear límites o topes mecánicos en los medios de regulación del gas de regeneración de nuevo aporte. Otro método consistiría en utilizar un sistema de limitación que detectase en qué momento pudiera llegar a pasar un tal exceso del gas de regeneración de nuevo aporte a la zona de regeneración y limitase así el caudal de gas de acuerdo con ello.

En esta etapa de la operación, aunque no se permite que tenga lugar la oxidación del CO, existe insuficiente combustible oxidándose en el lecho denso para alcanzar una temperatura del lecho denso que pudiera conducir a una velocidad de reacción suficientemente rápida de oxidación del CO, en el caso de que se permitiese que ésta

tuviese lugar, para asegurar una conversión esencialmente completa del CO en CO₂ en el lecho denso y no en la región de fase diluida por encima del lecho denso. En la preparación para iniciar la combustión esencialmente completa del CO a CO₂ es por tanto necesario aumentar el contenido de coque en el catalizador regenerado, analizado y expresado como porcentaje en peso de carbono, para proporcionar este combustible adicional. No existe ningún combustible alternativo al coque que por sí solo pueda satisfacer este requerimiento. La etapa inmediatamente siguiente del método de esta invención es, por tanto, aumentar el contenido de coque en el catalizador regenerado desde el primer contenido de carbono hasta un segundo contenido de carbono más alto.

El contenido de coque puede aumentarse por cualquiera de varios métodos posibles, o combinaciones de métodos. En condiciones constantes de operación en la zona de regeneración, puede aumentarse la temperatura de la zona de reacción de los hidrocarburos; puede incrementarse la temperatura de precalentamiento del material de alimentación; o bien se puede aumentar asimismo la cantidad de aceite de fangos de lavado recirculada a la zona de reacción de los hidrocarburos; todos los cuales métodos producirán más coque sobre el catalizador agotado y, en condiciones constantes de operación en la zona de regeneración, más coque en el catalizador regenerado. El coque

existente en el catalizador regenerado puede aumentarse también convenientemente en condiciones constantes de la zona de reacción de los hidrocarburos reduciendo el caudal de gas de regeneración de nuevo aporte que entra en la zona de regeneración a una cantidad menor que la requerida para producir un catalizador regenerado que tenga el primer contenido de carbono. Puede emplearse también una combinación de tales cambios tanto en las condiciones de funcionamiento en la zona de reacción de los hidrocarburos como en la zona de regeneración para conseguir un catalizador regenerado que tenga el segundo contenido de carbono.

Cuando, de acuerdo con el método que se describe en esta memoria, el contenido de coque del catalizador regenerado está siendo aumentado por encima del primer contenido de carbono, la temperatura del regenerador de fase densa disminuirá usualmente, dependiendo de los cambios que puedan hacerse simultáneamente en los diversos parámetros de operación previamente indicados, y se producirá una ligera alteración con respecto a la operación proyectada en estado estacionario. Una vez que se ha alcanzado el segundo contenido de carbono, dicho segundo contenido de carbono se mantendrá mediante cambios apropiados en las condiciones de operación para alcanzar una temperatura de estado estacionario comprendida entre 621

y 677°C. Puesto que un procedimiento típico de FCC está instrumentado y controlado, el procedimiento tenderá a estabilizarse térmicamente por sí mismo y a alcanzar otro nivel de operación proyectado de estado estacionario.

En este punto, se está introduciendo insuficiente gas de regeneración de nuevo aporte en la zona de regeneración para, o bien oxidar el coque existente en el catalizador regenerado a una cantidad menor que el segundo contenido de carbono, o bien oxidar de un modo esencialmente completo CO a CO₂. La cantidad adicional de coque sobre el catalizador regenerado, representada por la diferencia entre el segundo contenido de coque y el primer contenido de coque, es una cantidad adicional de combustible que, una vez oxidado, aumentará la temperatura de la zona de regeneración permitiendo de este modo una mayor velocidad de reacción de la oxidación del CO cuando se permite que tenga lugar la oxidación esencialmente completa del CO a CO₂.

La temperatura de la zona de regeneración se eleva, y se deja que tenga lugar la oxidación esencialmente completa del CO a CO₂, haciendo pasar gas de regeneración de nuevo aporte al lecho denso a un segundo caudal al menos estequiométricamente suficiente para producir un catalizador regenerado que tiene un tercer contenido de

carbono, menor que el primer contenido de carbono, y suficiente para producir un gas de regeneración agotado. Más específicamente y preferiblemente, este segundo caudal estará comprendido dentro del intervalo equivalente a 12 a 16 gramos de aire por gramo de coque que entra en la zona de regeneración. Cuando el caudal del gas de regeneración de nuevo aporte se incrementa, la cantidad adicional de coque sobre el catalizador regenerado se oxida ahora rápidamente y la temperatura del lecho denso se eleva a más de 677°C. La temperatura más alta del lecho denso y la presencia de suficiente gas de regeneración de nuevo aporte para producir un gas de regeneración agotado, inician espontáneamente la conversión esencialmente completa del CO en CO₂ en el lecho denso. Una vez iniciada, la exotermicidad de la oxidación del CO mantiene la temperatura del lecho denso dentro del intervalo comprendido entre 677 y 760°C, y ya no se requiere la función del coque adicional existente en el catalizador regenerado.

Una vez iniciada, la operación proyectada de estado estacionario se consigue en segundas condiciones de oxidación, y en estas condiciones el coque y el CO se oxidan para producir un catalizador regenerado que tiene un tercer contenido de carbono y un gas de regeneración agotado. Las segundas condiciones de oxidación inclui-

rán una temperatura de 677 a 760°C y una velocidad superficial del gas de regeneración de nuevo aporte limitada a la velocidad de transporte. La presión de operación estará comprendida entre 1 y 4,4 atmósferas, siendo el intervalo preferido de 2 a 3,7 atmósferas. Debido a las temperaturas más altas del lecho denso, el tercer contenido de carbono del catalizador regenerado será menor que el primer contenido de carbono, y típica y preferiblemente será de 0,01 a 0,09% en peso de carbono.

Así, por el método de la presente invención, es posible iniciar en condiciones de seguridad la combustión esencialmente completa de CO a CO₂ en un lecho denso de tal manera que se evite la postcombustión potencialmente perjudicial en la región de fase diluida de la zona de regeneración. Convirtiendo de un modo esencialmente completo el CO en CO₂ en el lecho denso, al menos una porción del calor de combustión se recupera en la zona de regeneración. Adicionalmente, esencialmente no se expulsa a la atmósfera cantidad alguna de CO.

EJEMPLO:

Los datos presentados en la Tabla I siguiente, representan un promedio semanal típico de diversas variables de funcionamiento correspondientes a una unidad de FCC que trabaja en escala industrial, e indican una par-

te de la distribución de los productos, así como de los rendimientos. Durante este período de tiempo, la zona de regeneración de la unidad estaba dirigida para excluir la conversión esencialmente completa del CO en CO₂ en la zona de regeneración. El caudal medio del gas de regeneración de nuevo aporte (aire en este ejemplo), era equivalente a 10,5 gramos de aire por gramo de coque que entraba en la zona de regeneración.

TABLA I

Valores Medios Semanales de un Procedimiento de FCC

Temperatura de la alimentación reunida, °C	385
Temperatura del reactor, °C	510
Temperatura de la fase densa del regenerador, °C	648
Temperatura del gas de chimenea, °C	660
Diferencia de temperatura reactor/regenerador, °C	138
Diferencia de temperatura regenerador/gas de chimenea, °C	12
Dióxido de carbono, % en moles	11,0
Monóxido de carbono, % en volumen	10,5
Oxígeno, % en moles	nada
Proporción monóxido de carbono/dióxido de carbono	0,96
Caudal de gas de regeneración de nuevo aporte, g de aire/g de coque	10,5
Gasolina, % en volumen	60,5
Alimentación a la alcoholación, % en volumen	25,7

.../...

.../...

Cabezas del absorbedor, vol/vol	46
Nafta pesada, % en volumen	6,0
Accite de Ciclo Ligero, % en volumen	11,2
Accite de Ciclo Pesado, % en volumen	7,9
Porcentaje en peso de coque	5,4
Conversión, % en volumen	80,9

Durante este período de funcionamiento, el contenido de carbono del catalizador regenerado varió desde aproximadamente 0,18% a aproximadamente 0,21% en peso, y su valor medio fué de 0,20% en peso.

Para ilustrar el método de la presente invención, se redujo lentamente el caudal de la soplante de aire, a fin de no causar una alteración severa en la operación, hasta que el primer contenido de carbono del catalizador regenerado hubo aumentado desde 0,20% en peso a un segundo contenido de carbono de aproximadamente 0,51% en peso. No se realizó ninguna disminución adicional del caudal de aire, y la unidad alcanzó una operación de estado estacionario con un segundo contenido de carbono de aproximadamente 0,53% y una temperatura de la fase densa del regenerador de aproximadamente 640°C. Cuando se obtuvo la operación de estado estacionario con el segundo contenido de carbono, se aumentó el caudal de aire a un valor mayor que el de las condiciones de estado estacionario.

iniciales. Más específicamente, el caudal del gas de regeneración de nuevo aporte se aumentó desde un caudal equivalente a 10,5 g de aire/g de coque a un caudal equivalente a 14,5 g de aire/g de coque.

La temperatura de la fase densa del regenerador se elevó, y a un nivel de 690°C el contenido de carbono del catalizador regenerado era aproximadamente 0,15% en peso, el contenido de CO₂ del gas de chimenea era aproximadamente 12,0% y el contenido de CO era 5,0%, lo que daba como resultado una proporción CO/CO₂ de 0,42. Aproximadamente cinco horas más tarde, la unidad había alcanzado una nueva operación de estado estacionario que se ilustra por los datos presentados en la Tabla II.

TABLA II

Conversión en Fase Densa de CO en CO₂

Temperatura de la alimentación reunida, °C	268
Temperatura del reactor, °C	495
Temperatura de la fase densa del regenerador, °C	750
Temperatura de la fase diluida, °C	755
Diferencia reactor/regenerador, °C	255
Diferencia regenerador/gas de chimenea, °C	5
Dióxido de carbono, % en moles	15,5
Monóxido de carbono, % en moles	0 [≠]
Oxígeno, % en moles	1,5

Proporción monóxido de carbono/dióxido de carbono	0
Caudal de gas de regeneración de nuevo aporte, g de aire/g de coque	14,6
Gasolina, % volumen	60,9
Alimentación a alcoholación, % volumen	27,2
Gabezas del absorbedor, vol/vol	40
Nafta pesada, % volumen	6,1
Aceite de Ciclo Ligero, % volumen	11,2
Aceite de Ciclo Pesado, % volumen	7,5
Porcentaje en peso de coque	4,5
Conversión, % volumen	81,5
Carbono en el catalizador regenerado, % en peso	0,02

*Un análisis por método más exacto dió 350 partes por millón.

Una comparación de los datos presentados en las Tablas I y II, revela varias de las ventajas notables que dimanaban del uso de la presente invención. Se observa inmediatamente el hecho de que el contenido de monóxido de carbono del gas de chimenea es menor de 500 partes por millón. La temperatura de la alimentación reunida ha disminuido 117°C, hasta 268°C, y en la operación real el precalentador de la alimentación de nuevo aporte estaba fuera de servicio. El rendimiento en coque, basado en la alimentación de nuevo aporte, disminuyó desde 5,4% en peso a 4,5% en peso; la conversión de la alimentación de

nuevo aporte aumentó desde 80,9 a 81,5%, el rendimiento en gasolina aumentó desde 60,5% en volumen a 60,9% en volumen, y la alimentación a la alcoholación aumentó desde 25,7 a 27,2% en volumen.

10-11-75

- 29 -

442.834

REIVINDICACIONES

- 5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:
- 10 1ª.- Un método para iniciar la oxidación esencialmente completa de CO a CO₂ en un lecho de catalizador de fase densa mantenido en una zona de regeneración (conectada con una zona de reacción de hidrocarburos), método que comprende las etapas siguientes: a) hacer pasar al lecho de catalizador denso catalizador agotado y gas de regeneración de nuevo aporte a un primer caudal suficiente para oxidar el coque a fin de producir un catalizador regenerado que tiene un primer contenido de carbono y un gas de regeneración parcialmente agotado; b) oxidar el coque en condiciones primeras de oxidación para producir un catalizador regenerado que tiene dicho primer contenido de carbono y un gas de regeneración parcialmente agotado que contiene CO; c) aumentar el contenido de coque de dicho catalizador regenerado desde dicho primer contenido de carbono a un segundo contenido de carbono de 0,1 a 0,5%
- 15
- 20
- 25

en peso mayor que dicho primer contenido de carbono;
d) mantener dicho segundo contenido de carbono hasta al
canzar una temperatura de lecho denso de estado estacionario; e) hacer pasar gas de regeneración de nuevo aporte al lecho de fase densa a un segundo caudal al menos estequiométricamente suficiente para producir un catalizador regenerado que tiene un tercer contenido de carbono, menor que dicho primer contenido de carbono, y suficiente para producir un gas de regeneración agotado; y,
f) oxidar el coque y el CO en condiciones segundas de oxidación para producir un catalizador regenerado que tiene dicho tercer contenido de carbono y gas de regeneración agotado.

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicha zona de regeneración comprende un lecho de catalizador de fase densa y una región de catalizador en fase diluida superpuesta a dicho lecho.

3ª.- El método de la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicho primer caudal de gas de regeneración de nuevo aporte es equivalente a 8 a 12 gramos de aire por gramo de coque.

4ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que dicho primer contenido de carbono es de 0,1 a 0,6% en peso.

5ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones

1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que dichas condiciones primeras de oxidación incluyen una temperatura comprendida dentro del intervalo de 621 a 677°C.

5 6ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que el contenido de coque se aumenta desde dicho primer contenido de carbono a dicho segundo contenido de carbono reduciendo el caudal de gas de regeneración de nuevo aporte hasta que se alcanza dicho segundo contenido de carbono.

10 7ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que el contenido de coque se aumenta desde dicho primer contenido de carbono a dicho segundo contenido de carbono aumentando la temperatura de precalentamiento del material de alimentación hasta que se alcanza el segundo contenido de
15 carbono.

8ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que el contenido de coque se aumenta desde dicho primer contenido de
20 carbono a dicho segundo contenido de carbono aumentando la temperatura en la zona de reacción de los hidrocarburos hasta que se alcanza el segundo contenido de carbono.

25 9ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que el conte

nido de coque se aumenta desde dicho primer contenido de carbono a dicho segundo contenido de carbono aumentando la cantidad de recirculación de aceite de fangos de lavado que se hace volver a la zona de reacción de los hidrocarburos hasta que se alcanza el segundo contenido de carbono.

10^a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado por el hecho de que dicho segundo contenido de carbono es de 0,2 a 0,8% en peso.

11^a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado por el hecho de que dicho segundo caudal de gas de regeneración de nuevo aporte es equivalente a 12 a 16 gramos de aire por gramo de coque.

12^a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 11^a, caracterizado por el hecho de que dicho tercer contenido de carbono es de 0,01 a 0,09% en peso.

13^a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, caracterizado por el hecho de que dichas condiciones segundas de oxidación incluyen una temperatura comprendida dentro del intervalo de 677 a 760°C.

14^a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 13^a, caracterizado por el hecho de que dicho gas de regeneración parcialmente agotado contiene de 7 a 14% en volumen de cada uno de los componentes CO y CO₂.

15ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que dicho gas de regeneración agotado contiene menos de 1000 partes por millón de CO.

5 16ª.- El método de la reivindicación 15ª, caracterizado por el hecho de que dicho gas de regeneración agotado contiene menos de 500 partes por millón de CO.

10 17ª.- El método de la reivindicación 15ª ó 16ª, caracterizado por el hecho de que la concentración de oxígeno libre del gas de regeneración agotado es de 0,2 a 5% en volumen.

18ª.- Un método para iniciar la oxidación esencialmente completa de CO a CO₂ en un lecho de catalizador de fase densa.

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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 NOV. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poderes