



ESPAÑA

ES	451916	AZ
	FECHA DE PRESENTACION	
	28-9-76	

CERTIFICADO DE ADICION

P.- 63.780

Case 1700

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
617.474 (Parcial)	29-9-75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	B 01 J	Nº 415.063

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 415.063", concedida el 6 de Mayo de 1.975, por: "Un procedimiento para regenerar catalizador gastado en forma de partículas contaminado con coque"

71 SOLICITANTE (S)
UOP INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Algie James Conner y Laurence Oliver Stine

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1 En la Patente española Nº 415.063, de la solici-  
tante de la presente invención, se describe un procedimiento  
para regenerar un catalizador agotado de craqueo catalítico  
fluido (FCC) en forma de partículas y contaminado con coque,  
5 descargado de una zona de conversión de hidrocarburos, y  
para la conversión catalítica de monóxido de carbono (CO)  
resultante de la oxidación de coque, a dióxido de carbono  
(CO<sub>2</sub>), procedimiento que comprende las operaciones de:

10 (a) introducir dicho catalizador agotado, y un  
gas de regeneración que contiene oxígeno, en un primer lecho  
denso de partículas fluidizadas, y regenerar parcialmente  
en él dicho catalizador por combustión de dicho coque, y  
producir gas de regeneración parcialmente agotado que con-  
tiene CO,

15 (b) hacer pasar directamente el catalizador par-  
cialmente regenerado y el gas de regeneración parcialmente  
agotado resultantes desde dicho lecho, hacia arriba, en fa-  
se diluida, a una tubería transportadora ascendente de fa-  
se diluida, y a través de la misma, y efectuar en ella una  
20 combustión adicional del coque de dicho catalizador par-  
cialmente regenerado, y también oxidar en ella al menos una  
parte de dicho CO a CO<sub>2</sub> en dicha tubería ascendente trans-  
portadora de fase diluida,

25 (c) separar el catalizador regenerado resultante  
del gas de regeneración,

(d) recuperar dicho catalizador regenerado en for-  
ma de un segundo lecho denso de partículas, y

30 (e) retirar el catalizador regenerado de dicho se-  
gundo lecho denso para llevarlo de nuevo a dicha zona de  
conversión.

1 La presente solicitud de patente de adición se re-  
fiere al procedimiento antes descrito, en el que el catali-  
zador de craqueo catalítico fluido contiene proporciones  
catalíticamente efectivas de un activador de conversión de  
5 CO.

Así pues, según la invención, se proporciona un  
procedimiento para regenerar un catalizador agotado en for-  
ma de partículas y contaminado con coque, procedente de una  
zona de conversión de hidrocarburos, y que contiene canti-  
10 dades catalíticamente eficaces de un activador de conversión  
de CO, procedimiento que comprende las operaciones de:

(a) introducir dicho catalizador agotado y un gas  
de regeneración que contiene oxígeno en un primer lecho den-  
so de partículas fluidizadas, y regenerar parcialmente en  
15 él dicho catalizador por combustión de dicho coque, y produ-  
cir gas de regeneración parcialmente agotado que contiene  
CO,

(b) hacer pasar directamente el catalizador par-  
cialmente regenerado y el gas de regeneración parcialmente  
20 agotado resultantes, desde dicho lecho denso, hacia arriba,  
en fase diluída, a una tubería transportadora ascendente  
de fase diluída, y a través de la misma, y efectuar en ella  
una combustión adicional de coque de dicho catalizador par-  
cialmente regenerado, y también oxidar en ella al menos una  
25 parte de dicho CO a CO<sub>2</sub> en dicha tubería ascendente transpor-  
tadora de fase diluída,

(c) separar el catalizador regenerado resultante  
del gas de regeneración,

(d) recuperar dicho catalizador regenerado en for-  
30 ma de un segundo lecho denso de partículas, y

1 (e) retirar catalizador regenerado de dicho segundo lecho denso, para devolverlo a dicha zona de conversión.

El activador de conversión de CO puede comprender uno o más óxidos de metal noble o no noble. Los óxidos de metal nobles preferidos son el óxido de platino y el óxido de paladio. Los óxidos de metal no noble preferidos son el óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de cobre, y los óxidos de metales de las tierras raras.

10 Las cantidades catalíticamente efectivas del activador de conversión de CO son, preferiblemente, de 0,5 a 200 ppm. en peso, con respecto al total de catalizador de FCC, para los metales nobles, y de 0,01 a 20% en peso, con respecto al total de catalizador de FCC, para los metales no nobles.

Otra característica preferida es que tiene lugar una conversión esencialmente completa de CO en CO<sub>2</sub> en la tubería ascendente transportadora de fase diluída. La expresión "esencialmente completa" significa que la concentración de CO en el gas de regeneración agotado se ha reducido a menos de 1000 ppm, y preferiblemente a menos de 500 ppm.

Todas las características preferidas que se han reivindicado en las reivindicaciones de la solicitud principal son también características preferidas en el procedimiento de la presente invención. El dibujo de la presente solicitud es el mismo que el de la solicitud principal.

El uso del activador permite, o bien que haya la misma velocidad de conversión de CO a una temperatura de hasta 55°C o más por debajo de la requerida sin activador

1 de conversión de CO, o que haya una mayor velocidad de con-  
versión de CO, a una temperatura particular, que la que se  
podría lograr a la misma temperatura sin uso de un activa-  
dor de conversión de CO. Es esta última ventaja la que es  
5 de particular importancia comercial. Sin activador de con-  
versión de CO, la dispersión irregular del gas de regenera-  
ción de nueva aportación en el interior del lecho de cata-  
lizador en fase densa requiere con frecuencia temperaturas  
más altas en la zona de regeneración, o velocidades mayores  
10 del gas de regeneración de nueva aportación, para mantener  
una velocidad suficientemente alta de conversión de CO para  
que tenga lugar en la zona de regeneración una conversión  
sustancialmente completa de CO. El aumentar la temperatura  
en la zona de regeneración puede requerir el quemar aceite  
15 de soldar en la zona de regeneración, o puede requerir el  
recircular mayores cantidades de aceite de suspensión a la  
zona de reacción de hidrocarburos, de modo que el cataliza-  
dor agotado contenga más coque que pueda quemarse en la zo-  
na de regeneración para aumentar la temperatura. El aumen-  
20 tar los caudales de gas de regeneración de nueva aportación,  
además de utilizar parte de la capacidad de la soplante,  
frecuentemente sobrecarga los dispositivos de separación de  
tipo ciclón y produce mayores cantidades de emisión de par-  
tículas de gas de combustión (catalizador) de las que per-  
25 mitirían las normas sobre contaminación ambiental. El uso  
del activador de conversión de CO permite la eliminación  
del aceite de soldar, o mayores velocidades de recircula-  
ción del aceite de suspensión, y una reducción de la canti-  
dad de exceso de gas de regeneración de nueva aportación, y  
30 por lo tanto compensa a la refinería con una mayor flexibi-

1 lidad en el proceso de FCC.

La velocidad de oxidación de coque no es, per se, afectada al emplear un catalizador de craqueo catalítico flúido que contiene un activador de conversión de CO, pero aumenta la velocidad de conversión de CO. Con un activador de conversión de CO, la constante cinética de la conversión de CO en CO<sub>2</sub> puede aumentar típicamente en 2 a 5 veces o más. Así pues, puede lograrse una mayor velocidad de conversión de CO, en presencia de un activador de conversión de CO y a una temperatura dada en la zona de regeneración, que la que podría alcanzarse sin el activador. A la inversa, puede lograrse la misma velocidad de conversión de CO a una temperatura de la zona de regeneración más baja que la que se requeriría sin activador de conversión de CO.

15 Catalizadores adecuados para uso en el procedimiento de esta invención son, en líneas generales, los que están en una forma física capaz de fluidización en un proceso de FCC, que tengan una actividad de craqueo de hidrocarburos, y que contengan cantidades catalíticamente efectivas de un activador de conversión de CO.

20 El activador de conversión de CO puede incorporarse en forma de componente del catalizador de craqueo, en cualquiera de los conocidos catalizadores amorfos de FCC que comprende sílice y/o alúmina, o en cualquiera de los catalizadores de FCC que contienen "tamices moleculares", por métodos conocidos en la técnica de fabricación de catalizadores tales como la co-precipitación o cogelificación con ellos, o por impregnación con una disolución acuosa de una sal descomponible térmicamente, y calentando hasta sequedad y descomponiendo la sal. Los "tamices moleculares"

25

30

1 adecuados incluyen tanto los materiales de aluminosilicato  
naturales como sintéticos conocidos en la técnica, tales co-  
mo la faujasita, mordenita, chabazita, zeolita X y zeolita  
Y, como ejemplos de algunos de ellos.

5

EJEMPLO

En este ejemplo se muestran las ventajas logradas  
en una unidad de FCC particular empleando un catalizador  
que contenía un activador de conversión de CO que compren-  
10 día aproximadamente 10 ppm. en peso de óxido de platino.  
Los datos obtenidos antes y después del empleo del catali-  
zador que ilustra las ventajas se dan en la Tabla nº 1,  
Ensayos 1 y 2, respectivamente.

15

20

25

30

TABLA N<sup>o</sup>. I

Regeneración con y sin activador de conversión de CO

	<u>Ensayo 1 : sin activador de conversión de CO</u>	<u>Ensayo 2 : con activador de conversión de CO</u>
Temperaturas en la zona de regeneración, °C:		
ciclones	761	705
primer lecho denso de catalizador regenerado	759	705
Salida del calentador de aire	379	171
Salida del precalentador de alimentación	308	271
Reciclo de suspensión a la zona de conversión de hidrocarburos, m <sup>3</sup> /h.	17,2	10,5
Análisis de los gases de combustión, % en volumen:		
CO <sub>2</sub>	14,6	15,0
O <sub>2</sub>	2,8	2,6
CO	Menos de 500 ppm en volumen	Menos de 500 ppm en volumen

1            Antes de usar el catalizador que contenía el ac-  
tivador de conversión de CO, fué necesario encender conti-  
nuamente el calentador de aire, usar el precalentador del  
material de alimentación, y aumentar la cantidad de aceite  
5 de suspensión recirculado a la zona de conversión de hidro-  
carburos, para aumentar la temperatura de la zona de regene-  
ración hasta un punto en que el gas de combustión que salía  
de la zona de regeneración contuviera una concentración de  
CO deseada de menos de 500 ppm. en vol. Como se vé en el  
10 Ensayo 1, la temperatura en el calentador de aire era de  
379°C, la temperatura en el precalentador de la alimenta-  
ción era de 308°C, y la recirculación de suspensión era de  
17,2 m<sup>3</sup>/h. Estas condiciones de trabajo producían unas tem-  
peraturas en la zona de regeneración en el intervalo de  
15 737°C a 761°C, a las que la concentración de CO en el gas de  
combustión era de menos de 500 ppm en volumen.

Los datos del Ensayo 2 muestran que usando un ca-  
talizador de FCC que contenía un activador de conversión  
de CO que comprendía óxido de platino, la concentración de  
20 CO deseada de menos de 500 ppm. en volumen se alcanzaba a  
temperaturas en la zona de regeneración 55°C por debajo de  
las del Ensayo 1. Este requerimiento menor de temperatura  
en la zona de regeneración permitía una reducción desde  
379°C a 171°C en la temperatura del calentador de aire, una  
25 reducción desde 308°C a 271°C en las temperaturas del pre-  
calentador de la alimentación, y una reducción de desde  
17,2 m<sup>3</sup>/h a 10,5 m<sup>3</sup>/h en la recirculación de aceite de sus-  
pensión. Estas reducciones permitían un ahorro de coste de  
fabricación y un ligero aumento en la velocidad de alimenta-  
30 ción de material de nueva aportación.

1 . Además de permitir temperaturas inferiores,  
el uso de un catalizador que contiene un activador de con-  
versión de CO en otras unidades de FCC ha permitido una  
reducción en el caudal de gas de regeneración (aire) de  
5 nueva aportación necesario para, con una velocidad parti-  
cular de alimentación, alcanzar una concentración de CO  
deseada en el gas de combustión. En una unidad de FCC que  
trabaja próxima a los límites de diseño de los separadores  
de ciclón, esta reducción puede reducir a su vez la emi-  
10 sión de partículas de la unidad. Si no hay problema en quan-  
to a la eficacia de la separación con los ciclones, en  
otras unidades puede aumentarse el caudal de material de  
alimentación de nueva aportación a un caudal de gas de re-  
generación de nueva aportación no mayor del usado previa-  
15 mente con menor caudal de material de alimentación de nue-  
va aportación pero sin catalizador que contiene un activa-  
dor de conversión de CO.

20  
- REIVINDICACIONES -

25  
Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certi-  
ficado de Adición en España, son los que se recogen en las  
30 reivindicaciones siguientes:

1 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la  
patente principal Nº 415.063 concedida el 6 de Mayo de 1975  
por: "Un procedimiento para regenerar catalizador gastado en  
forma de partículas contaminado con coque", descargado de  
5 una zona de conversión de hidrocarburos, y que contiene can-  
tidades catalíticamente efectivas de un activador de conver-  
sión de CO, que comprende las operaciones de: (a) introdu-  
cir dicho catalizador agotado, y un gas de regeneración que  
contiene oxígeno, en un primer lecho denso de partículas  
10 fluidizadas, y regenerar parcialmente en él dicho cataliza-  
dor por combustión de dicho coque, y producir gas de rege-  
neración parcialmente agotado que contiene CO, (b) pasar  
directamente el catalizador parcialmente regenerado y el  
gas de regeneración parcialmente agotado resultantes, des-  
15 de dicho lecho denso, hacia arriba, en fase diluida, a una  
tubería ascendente transportadora de fase diluida, y a tra-  
vés de la misma, y efectuar en ella una combustión adicio-  
nal de coque de dicho catalizador parcialmente regenerado,  
y también oxidar en ella al menos una parte de dicho CO a  
20 CO<sub>2</sub> en dicha tubería ascendente transportadora de fase di-  
luida, (c) separar el catalizador regenerado resultante del  
gas de regeneración, (d) recuperar dicho catalizador regene-  
rado en forma de un segundo lecho denso de partículas, y  
(e) retirar catalizador regenerado de dicho segundo lecho  
25 denso para devolverlo a dicha zona de conversión.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, en  
las que dicho activador de conversión de CO comprende uno  
o más óxidos de metal no noble.

3ª.- Mejoras según la reivindicación 2ª, en  
30 las que dicho óxido de metal no noble está seleccionado del

1 grupo de óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de cobre, y óxidos de metales de las tierras raras.

4<sup>a</sup>.- Mejoras según las reivindicaciones  
5 2<sup>a</sup> ó 3<sup>a</sup>, en las que dichas cantidades catalíticamente efectivas son desde 0,01 a 20% en peso con respecto a dicho catalizador.

5<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
10 en las que dicho activador de conversión de CO comprende uno o más óxidos de metal noble.

6<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 5<sup>a</sup>,  
en las que dicho óxido de metal noble está seleccionado del grupo de óxido de platino y óxido de paladio.

7<sup>a</sup>.- Mejoras según las reivindicaciones  
15 5<sup>a</sup> ó 6<sup>a</sup>, en las que dichas cantidades catalíticamente efectivas son desde 0,5 a 200 ppm. en peso con respecto a dicho catalizador.

8<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, en las que esencialmente todo el CO  
20 se oxida a CO<sub>2</sub> en dicha tubería ascendente transportadora de fase diluida.

9<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N<sup>o</sup> 415.063 concedida el 6 de Mayo de 1975 por: "UN PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR CATALIZADOR GAS-  
25 TADO EN FORMA DE PARTICULAS CONTAMINADO CON COQUE".

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

1

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

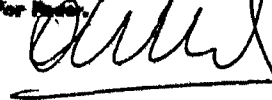
Madrid, 28. SET. 1976

P.A.

5

Fernando de Elizaburu

Por medio de



10

15

20

25

30

VGD.