

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	452308	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	11 OCTUBRE 1.976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
----	---------------------	----	-----------------------------	----	-----------------------------------

54	TITULO DE LA INVENCION
" UN PROCEDIMIENTO QUIMICO PARA OBTENER UN CATALIZADOR DE CRAQUING DE HIDROCARBUROS, DE ACTIVIDAD MEJORADA ".	

71	SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.	

72	INVENTOR (ES)
Dwight Lamar McKay.	

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

74	REPRESENTANTE
MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.	

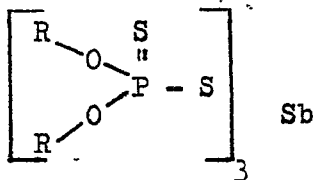
La presente descripción se refiere a la técnica del craquing catalítico de hidrocarburos.

Más específicamente, la invención se refiere a la regeneración de catalizadores usados de craquing. En un aspecto, la invención se refiere a la pasivación de metales en catalizadores de craquing.

La materia prima a base de hidrocarburos que contienen hidrocarburos de mayor peso molecular se somete a contacto bajo temperaturas elevadas con un catalizador de craquing con lo que se producen destilados ligeros. Sin embargo, el catalizador de craquing se deteriora gradualmente durante éste proceso. Una fuente para este deterioro es el depósito de metales, tales como níquel, vanadio y hierro, sobre el catalizador que aumenta la producción de hidrógeno, gas seco y coque. Al mismo tiempo que se reduce la conversión de hidrocarburos en gasolina.

El objeto concreto de la invención es proporcionar un procedimiento químico para la regeneración de catalizadores de craquing usados y accesoriamente proporcionar un procedimiento para la pasivación de metales depositados en un catalizador de craquing.

De acuerdo con la invención, los metales contaminadores depositados en los catalizadores de craquing y que desactivan éstos pueden pasivarse poniendo en contacto dicho catalizador de craquing con por lo menos un compuesto de antimonio de fórmula general:



donde los grupos R, que pueden ser iguales o diferentes, son radicales hidrocarbilo que contienen cada uno de 1 á 18 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono por molécula de 6 á 90 y depositar dicho compuesto de antimonio en dicho catalizador para pasivar dichos metales contaminantes. Los compuestos de antimonio son compuestos químicos conocidos. Entre estos compuestos de antimonio los preferidos son aquellos en los que los grupos R son radicales alquilo que tienen de 2 á 10 átomos de carbono por radical, prefiriéndose en la actualidad los radicales n-propilo y octilo, radicales cicloalquilo C<sub>5</sub> ó C<sub>6</sub> sustituidos o insustituidos y radicales fenilo sustituidos o insustituidos. Ejemplos para estos radicales R son etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, sec- y terc-butilo, amilo, n-hexilo, isohexilo, 2-etilhexilo, n-heptilo, n-octilo, iso-octilo, terc-octilo, dodecilo, octildecilo; ciclopentilo, metilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, fenilo, tolilo, cresilo, etilfenilo, butilfenilo, amilfenilo, octilfenilo y vinilfenilo.

Puesto que el compuesto de antimonio útil de acuerdo con la invención para pasivar los metales en el catalizador de craquing puede también ser una mezcla de compuestos de antimonio distintos de la fórmula general dada anteriormente, el agente de tratamiento puede también definirse por la gama de porcentaje ponderal de antimonio. Por lo tanto, la composición de antimonio preferida puede definirse dentro de la gama de 6 á 21% en peso de antimonio.

Los compuestos fosforoditicoato pueden prepararse haciendo reaccionar un alcohol, tal como fenol, con pentasulfuro de fósforo para producir el ácido dihidrocarbilsulfuroditioico. Para producir las sales metálicas el ácido puede

- [neutralizarse con trióxido de antimonio y se recuperan de la  
mezcla los derivados de antimonio. De forma alternativa, el  
ácido dihidrocarbifosforoditioico puede hacerse reaccionar  
con amoniaco para formar la sal de amonio que se hace reaccio  
5 nar con tricloruro de antimonio para formar la sal de antimo-  
nio. Los compuestos de antimonio se recogen entonces a partir  
de las mezclas de reacción.

La cantidad de compuesto de antimonio utilizada de  
acuerdo con la invención puede variarse en unas gamas razona-  
10 bles. La gama para la cantidad de compuesto de antimonio uti-  
lizada está relacionada con la cantidad de catalizador de  
craquing a tratar. Sin embargo, en la actualidad se prefiere  
-utilizar el compuesto de antimonio en una cantidad inferior  
a 1,5% en peso basada en el peso del catalizador de craquing,  
15 y por lo general dentro de la gama comprendida entre 0,1 á  
1,3% en peso.

El catalizador de craquing puede sponerse en con-  
tacto con el compuesto de antimonio de varios modos. Uno con-  
siste en impregnar el catalizador de craquing con una solución  
20 del compuesto de antimonio en un disolvente tal como ciclohe-  
xano. En otra modalidad, el compuesto de antimonio se dosifi-  
ca en el petróleo de alimentación de la torre catalítica rio  
arriba de la bomba de alimentación. Este procedimiento se  
lleva a cabo mediante dilución y mezcla del petróleo de ali-  
25 mentación con el compuesto de antimonio y evita la deposi-  
ción de este compuesto de antimonio sobre, por ejemplo, las  
paredes del intercambiador térmico.

El compuesto de antimonio, si se añade a la materia  
prima de hidrocarburos, se añade en una cantidad dentro de la  
30 [gama comprendida entre 0,1 á 15.000 ppm. aproximadamente de ]

- [materia prima aunque pueden emplearse niveles más altos para una rápida deposición. La cantidad de compuestos de antimonio actualmente empleados depende de la cantidad de compuesto de antimonio que se desea depositar en el catalizador de craquing y de la velocidad de retirada y adición de catalizador. Una vez que se ha alcanzado el nivel deseado de compuesto de antimonio en el catalizador de craquing, solamente se continúa suministrando una pequeña cantidad del compuesto de antimonio a la materia prima para que se mantenga el nivel deseado de éste compuesto en el catalizador en condiciones equilibradas.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, un procedimiento de craquing en donde se introduce una materia prima a base de hidrocarburos en una zona de craquing y se pone en contacto con un catalizador de craquing bajo condiciones de craquing, donde la materia prima sometida a craquing se extrae de dicha zona de craquing para tratamiento ulterior, en donde dicho catalizador de craquing se regenera poniendo en contacto dicho catalizador de craquing con un compuesto de antimonio para la pasivación de los metales depositados en dicho catalizador de craquing y mediante calentamiento del mismo con compuestos de antimonio depositado en él en presencia de un gas que contiene oxígeno libre puede mejorarse en su eficiencia utilizando como un compuesto de antimonio un compuesto que tiene la fórmula general anteriormente representada.

De acuerdo con una modalidad de éste proceso de craquing, el catalizador de craquing se hace circular desde la zona de craquing a la zona de regeneración y viceversa y el compuesto de antimonio se dosifica en la materia prima a

- [base de hidrocarburos rio arriba de una bomba de alimentación  
suministrando la materia prima a la zona de craquing. Después  
de suministrar una cantidad suficiente de compuesto de anti-  
monio a la materia prima para alcanzar el nivel deseado de  
5 compuesto de antimonio en el catalizador de craquing, la can-  
tidad de compuesto de antimonio dosificada en la materia pri-  
ma se controla para mantener el nivel deseado de compuesto de  
antimonio en el catalizador. Por lo tanto, se pueden mantener  
condiciones de regeneración y de craquing constantes y mejo-  
10 rarse la eficiencia del proceso de craquing.

Las materias primas utilizadas para los procesos de  
craquing son materias primas a base de hidrocarburos conven-  
cionales, a saber, petróleo, fueloil, aceite esquistoso,  
gasoil y crudos de destilación primaria. La etapa de craquing  
15 del proceso de craquing catalítico se lleva a cabo a tempera-  
turas elevadas 427 á 649° C. y a presiones que oscilan entre  
la presión atmosférica y varios cientos de atmósferas.

El catalizador utilizado para la etapa de craquing  
es un catalizador de craquing convencional. Particularmente  
20 adecuados resultan los catalizadores de arcilla activa habiénd-  
dose depositado sobre los mismos pequeñas cantidades de meta-  
les terrosos raros, tales como cerio y lantano.

#### E J E M P L O I

Una muestra de catalizador de arcilla activa usado  
25 con metales contaminantes depositados se secó en un lecho  
fluido a 482°C. El catalizador empleado fué el catalizador  
F-1000 comercialmente disponible de la Filtrol Corporation el  
cual había sido utilizado en una unidad de craquing comercial.  
El catalizador sin usar tal y como se recibió del fabricante  
30 [contenia aproximadamente 0,4% en peso de cerio y 1,4% en peso]

- [aproximadamente de lantano calculado sobre el metal así como  
sobre las cantidades más pequeñas de otros compuestos metáli-  
cos. Los porcentajes en peso calculados como porcentaje en  
peso de metal de estos otros componentes metálicos fueron co-  
5 mo sigue: 0,01 % en peso de níquel, 0,03 % en peso de vanadio  
0,36 % en peso de hierro, 0,16 % en peso de calcio, 0,27 % en  
peso de sodio, 0,25 % en peso de potasio y menos de 0,01 % en  
peso de litio. Por el contrario, el catalizador usado, calcu-  
lado sobre las mismas bases que antes contenía 0,38 % en peso  
10 de níquel, 0,60 % en peso de vanadio, 0,90 % en peso de hie-  
rro, 0,28 % en peso de calcio, 0,41 % en peso de sodio, 0,27%  
en peso de potasio y menos de 0,01 % en peso de litio. Los  
metales que fueron pasivados por la práctica de esta inven-  
ción son el níquel, vanadio y hierro. El catalizador sin usar  
15 tenía un volumen de poro de aproximadamente 0,4 cc/g y una  
zona superficial de 200 m<sup>2</sup>/g. aproximadamente. El catalizador  
usado tenía aproximadamente el mismo volumen de poro y una  
zona superficial de 72 m<sup>2</sup>/g. aproximadamente.

El catalizador secado se dividió en diez porciones.  
20 En la primera serie de operaciones, se utilizaron cinco de  
estas porciones. Con excepción de una porción la cual sirve  
como referencia, las restantes cuatro porciones se impreg-  
naron a temperatura ambiente con soluciones de un antimonio  
0,0-dihidrocarbifosforoditicoato en ciclohexano seco en va-  
25 rias concentraciones. El compuesto de antimonio se utilizó  
en solución en un combustible a base de hidrocarburos neutro;  
dicha solución es comercialmente disponible bajo la marca  
comercial Vanlube 622. Esta solución contenía 10,9% en peso  
de antimonio, 9,05 % en peso de fósforo, 19,4 % en peso de  
30 [sulfuro y menos de 100 ppm. de halógenos. Esto corresponde a

un compuesto de antimonio de la fórmula general anteriormente citada donde los grupos hidrocarbilo son sustancialmente radicales propios. Después de secar el catalizador impregnado bajo una lámpara de calor y luego calentar el catalizador a 482°C en un lecho fluidizado con nitrógeno, las muestras impregnadas contenían las cantidades de compuesto de antimonio representadas en la siguiente tabla. Las muestras de catalizador se pre-envejecieron todas procesándolas a través de diez ciclos de regeneración-craquing en un sistema de reactor de lecho fluido confinado tamaño de laboratorio en el cual el catalizador se fluidificó con nitrógeno siendo la alimentación una alimentación de combustible crudo de destilación primaria de Borger, Texas. Un ciclo consistió en un tiempo de alimentación de combustible de 30 segundos nominales durante el craquing después de lo cual se separaron del sistema los hidrocarburos con nitrógeno durante 3 á 5 minutos. Luego se eliminó el reactor del calentador de baño de arena y se purgó con nitrógeno a medida que se iba enfriando a temperatura ambiente en aproximadamente 10 minutos. El reactor y su contenido fueron entonces pesados para determinar el peso de cualquier coque depositado en el catalizador durante la operación. A continuación se sustituyó el reactor en el baño de arena, y mientras se calentaba a la temperatura de regeneración, se pasó aire a través del mismo. El tiempo total de regeneración fué de 60 minutos aproximadamente. El reactor se enfrió entonces a la temperatura de reacción y se purgó con nitrógeno. Luego, se comenzó otro ciclo de regeneración-craquing.

Se evaluaron entonces cada una de estas porciones catalíticas pre-envejecidas en el reactor de lecho fluido

utilizando un combustible de destilación primaria de Borger, Texas, como una materia prima a una temperatura de reactor de 510°C durante 30 segundos. El catalizador se regeneró a 649°C en la forma descrita anteriormente en relación con el pre-envejecimiento. El petróleo bruto utilizado tenía un valor de gravedad API a 60°F de 21,4 (g. esp. 0,925 a 16°/16° C.) un punto de fluidez crítico de 17°C y una viscosidad de 32,1 SUS a 210°F (1,8 centistokes a 99°C).

El catalizador de arcilla impregnado con el compuesto de antimonio tenía un volumen de poro de 0,29 cc/g. y una zona superficial de 74,3 m<sup>2</sup>/gramo. El catalizador contenía óxidos metálicos en una cantidad calculada como metal de 0,38% en peso de níquel, 0,90 % en peso de hierro y 0,60% en peso de vanadio.

La relación en peso de petróleo respecto a catalizador en estas cinco operaciones se ajustó para dar en una conversión el 70 % en volumen. Los resultados de la operación de craquing con las porciones de catalizador que contienen las distintas cantidades de compuestos de antimonio se encuentran representadas en la siguiente Tabla I:

T A B L A I

% en peso de Sb añadido (1)	Catalizador Petróleo	Coque % en peso de alimentación	RENDIMIENTOS		Gasolina % en volumen de alimentación
			SCF H <sub>2</sub> Barril de petróleo convert.	Litros H <sub>2</sub> Litro de petróleo convert.	
0	5.2	13.0	700	125.0	56.0
0.1	5.7	12.2	480	85	56.0
0.25	6.2	11.6	355	63	56.7
0.5	6.5	11.4	310	55	58.7
1.0	6.7	10.8	300	53	60.3

(1) El porcentaje en peso está basado en el peso del catalizador de craquing.

Los resultados mostrados en la tabla indican que la producción de hidrógeno y coque ha disminuido y que el rendimiento de gasolina ha aumentado a medida que se ha incrementado la concentración del compuesto de antimonio.

5 Con la segunda serie de las cinco porciones de catalizador, la impregnación, pretratamiento, envejecimiento y procesado fueron llevados a cabo exactamente como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, para esta serie, la relación petróleo-catalizador se ajustó en las operaciones de  
10 ensayo actuales para que la velocidad de conversión sea del 75 % por volumen para todas las porciones de catalizador. Los resultados de esta serie de operaciones se representa en la siguiente Tabla II:

T A B L A II

Conversión 75%

15

% en peso de Sb añadido (1)	Catalizador Petróleo	Coque % en peso de alimentación	RENDIMIENTOS		
			SCF H <sub>2</sub> Barril de petróleo convert.	Litros H <sub>2</sub> Litro de petróleo convert.	Gasolina % en volumen de alimentación
			0	7.4	16.4
0.1	7.3	13.9	500	89	57.0
20 0.25	7.2	13.2	400	71	59.3
0.5	7.2	12.7	340	61	61.6
1.0	7.5	11.6	315	56	63.0

(1) El porcentaje en peso está basado en el peso del catalizador de craquing.

25 Los resultados mostrados en esta tabla indican de nuevo la reducción en la producción de hidrógeno y coque con aumento de la concentración del compuesto de antimonio y el aumento de la producción de gasolina. Una comparación con los resultados mostrados en la Tabla I indica que la actividad catalizadora es algo más baja al 75% en volumen que al 70%  
30 en volumen de conversión. Sin embargo, se consiguieron los

mismos resultados beneficiosos en cuanto a rendimiento se refiere.

E J E M P L O II

Para comparar el compuesto antimonio O,O-dialquil fosforoditioato utilizado de acuerdo con esta invención con aditivos conocidos, se trataron 18 porciones de catalizador usado, impregnadas y envejecidas previamente como se ha descrito en el Ejemplo I. Seis de estas porciones fueron impregnadas con varias cantidades del compuesto de antimonio O,O-dialquilsfosforoditioato utilizado en el Ejemplo I. Seis porciones del catalizador fueron impregnadas con antimonio trifenilo. Las últimas seis porciones de catalizador fueron finalmente impregnadas con tributilfosfina. Todos los aditivos fueron utilizados como soluciones en ciclohexano seco.

Las cantidades de aditivos fueron ajustadas de tal modo que el porcentaje en peso de antimonio para las dos primeras series y el porcentaje en peso de fósforo para la tercera serie de porciones fuese como se ha indicado en la siguiente Tabla III. Con estas muestras de catalizador, el gasoil de Kansas City se sometió al craquing con una gravedad API de 30,2 á 60<sup>o</sup> F., (g. esp. 0,875, a 16<sup>o</sup>/16<sup>o</sup>C) un punto de fluidez crítico de 38<sup>o</sup>C y una viscosidad de 39 SUS a 210<sup>o</sup>F. (2,9 centistokes a 99<sup>o</sup>C). El craquing se llevó a cabo en un sistema de reactor de lecho fijo tamaño de laboratorio a 482<sup>o</sup>C.

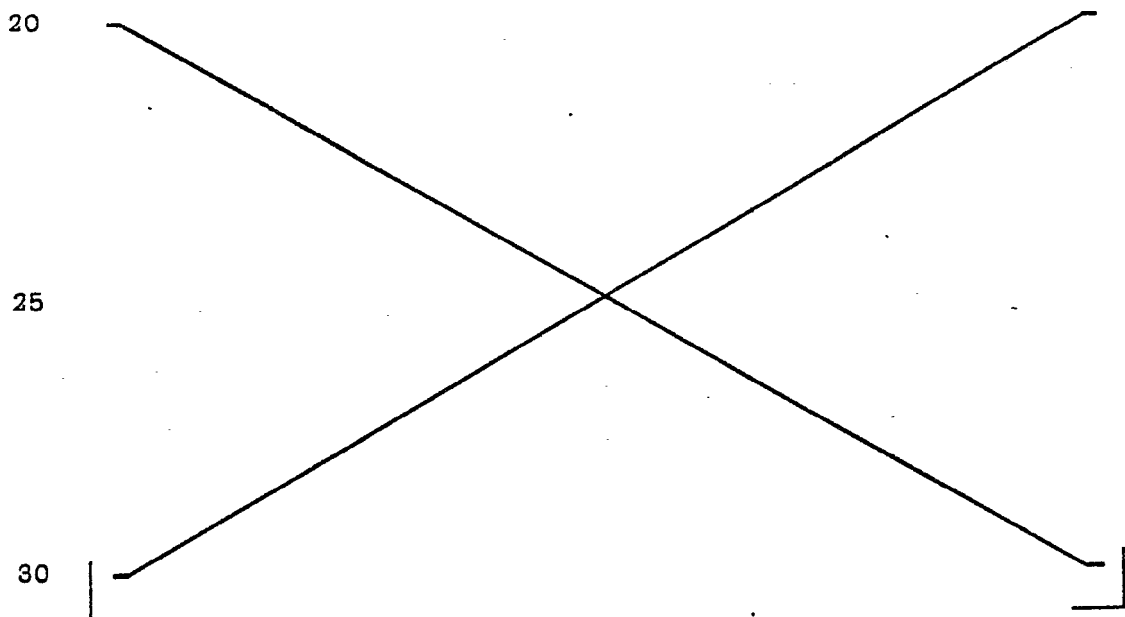
La relación de catalizador-petróleo se ajustó hasta un 75% en volumen de la velocidad de conversión.

La selectividad de formación de gasolina, el contenido de coque y la producción de hidrógeno fueron medidos. Todos los resultados fueron comparados en relación con los resultados obtenidos con un catalizador que no contenía agen

- [te de tratamiento alguno a los cuales se les dió arbitrariamente una evaluación de 1,00. La selectividad para la formación de gasolina se definió como el volumen de productos líquidos que entraban en ebullición por debajo de los 204°C. partido por 100 veces el volumen convertido de petróleo. El petróleo convertido es el volumen de alimentación menos el volumen de líquido recuperado que entra en ebullición por encima de los 204°C. Así, por ejemplo, si la selectividad para la formación de gasolina del catalizador sin tratar fué del 50% en volumen, la selectividad de un catalizador tratado con 1,04 en la siguiente tabla hará referencia a una selectividad del 52% en volumen de este catalizador tratado.

El contenido de coque del catalizador se mide pesando el catalizador seco después del proceso de craquing. La cantidad de hidrógeno producida se determina en un equipo standard que analiza el contenido de hidrógeno de los productos gaseosos que salen del reactor.

Los resultados de estas diversas operaciones se representan en la siguiente Tabla III:

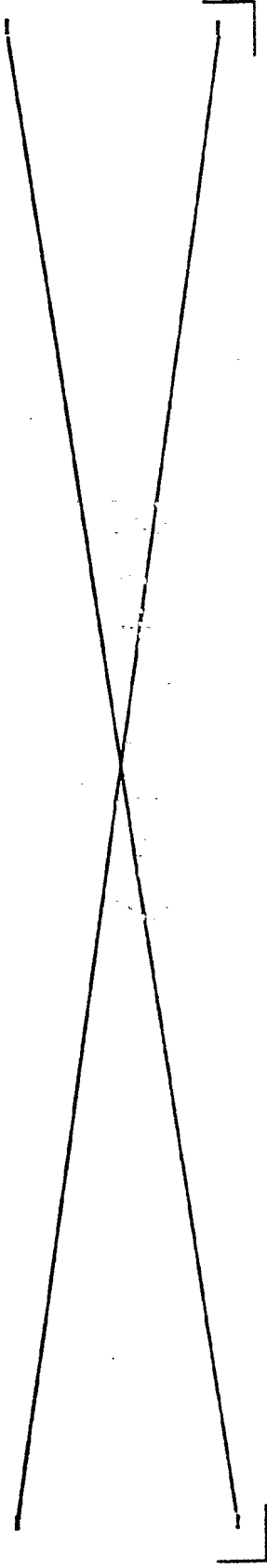


30 25 20 15 10 5 1

T A B L A III

Agente de tratamiento (1)	Selectividad para la formación de gasolina			Coque, % en peso de alimentación			SCF H <sub>2</sub> /Barril de petróleo convertido			Litros H <sub>2</sub> /Litro de petróleo convertido		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
0.1	1.04	1.00	1.02	0.95	0.92	1.00	0.69	0.12	0.85	0.15	0.91	0.16
0.2	1.06	1.00	1.04	0.92	0.87	0.98	0.62	0.11	0.75	0.13	0.86	0.15
0.3	1.07	1.00	1.05	0.88	0.83	0.97	0.60	0.11	0.68	0.12	0.82	0.15
0.4	1.08	1.00	1.04	0.87	0.81	0.97	0.58	0.10	0.63	0.11	0.79	0.14
0.5	1.09	1.00	1.04	0.85	0.80	0.96	0.56	0.10	0.60	0.11	0.78	0.14
1.0	1.12	1.02	1.01	0.85	0.80	0.92	0.56	0.10	0.56	0.10	0.74	0.13

(1) Las cantidades se refieren al porcentaje en peso de compuesto de antimonio para la operación A donde el agente de tratamiento es antimonio, O,O-dialquilfosforoditioato con un contenido de antimonio del 10,9 % en peso, y la operación B donde el agente de tratamiento es trifenilantimonio y un porcentaje en peso de fósforo para la operación C donde el agente de tratamiento es tributil fosfina.



Por los resultados de esta tabla, puede apreciarse que el agente de tratamiento de la presente invención proporciona los resultados más completos de los aditivos ensayados. La alta selectividad para la formación de gasolina y la cantidad de hidrógeno más baja producida se logra mediante el aditivo de esta invención mientras que la formación de coque es intermedia a la producida entre las formaciones de coque de los otros dos aditivos.

El siguiente ejemplo se llevó a cabo con el fin de determinar si una mezcla de los agentes de tratamiento conocidos antimonio de trifenilo y fosfina de tri-n-butilo daría resultados superiores respecto a cada uno de los agentes de tratamiento individuales por sí solo. Por lo tanto, se disolvieron antimonio de trifenilo y fosfina de tri-n-butilo en ciclohexano seco y la mezcla se utilizó para impregnar catalizadores secos usados del tipo y en la forma descrita en el Ejemplo I. Las muestras de catalizador preenvejecidas como se ha descrito utilizando diez ciclos de regeneración-craquing con alimentación de crudo de petróleo de destilación primaria de Borger, Texas. Cada catalizador tratado se utilizó entonces para destilar por fraccionamiento gasoil de Kansas City a 482°C y un tiempo de alimentación de petróleo de aproximadamente 30 segundos como se ha descrito. La relación de catalizador respecto al petróleo se modificó para variar la conversión. Se prepararon tres muestras catalíticas, la primera de las cuales contenía 0,25% en peso de fósforo y 0,75% en peso de antimonio, la segunda contenía 0,5% en peso de fósforo y 0,5% en peso de antimonio y la tercera contenía 0,75% en peso de fósforo y 0,25% en peso de antimonio.

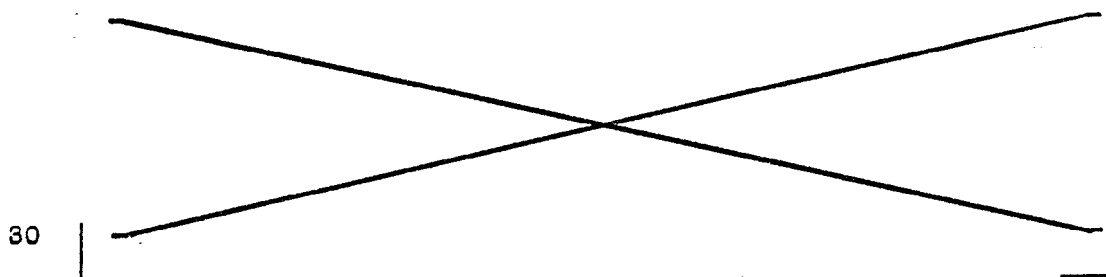
A una velocidad de conversión del 75% en volumen, el hidrógeno producido con los catalizadores coimpregnados fué del 25 al 40% menos que el hidrógeno producido con el catalizador sin tratar. La cantidad de hidrógeno producida fué esencialmente igual a la cantidad de hidrógeno producida con un catalizador tratado con una cantidad igual de antimonio derivado del trifenilantimonio solo, es decir, sin ninguna tri-n-butilfosfina. También, la cantidad de coque producida y la selectividad para la formación de gasolina fueron las mismas en aquellas operaciones que contenían la misma cantidad de antimonio se encuentre o no presente cualquier tri-n-butilfosfina.

Estos resultados indicaron que el tratamiento del catalizador con la mezcla de compuesto de antimonio y el compuesto de fósforo no mejoraba la operación en un proceso que utilizaba un catalizador tratado con antimonio de trifenilo solo. Por otra parte, los Ejemplos I y II, muestran que el tratamiento del catalizador con los compuestos de antimonio de la presente invención proporciona unos resultados de craquing considerablemente mejores que los que fueron obtenidos con un catalizador tratado sólomente con el compuesto de antimonio de trifenilo.

#### E J E M P L O III

En este Ejemplo se utilizó un catalizador de craquing que es comercialmente disponible bajo la marca comercial Filtrol 900. Este catalizador era un catalizador a base de arcilla. El catalizador usado contenía 0,6% en peso aproximadamente de cerio, 0,4% en peso de lantano y 0,33% en peso de níquel, 0,56% en peso de vanadio y 0,89% en peso de hierro. El catalizador se utilizó en un reactor de craquing

- con línea de transferencia del tamaño de una planta piloto para destilar gasoil de Kansas City. A esta alimentación de gasoil se le añadió el mismo compuesto de antimonio que el utilizado en el Ejemplo I en una cantidad de 10,8% en peso aproximadamente basado en la alimentación de gasoil durante un tiempo lo suficientemente largo para depositar 0,37 o respectivamente 0,67 % en peso de antimonio en el catalizador. Así se obtuvieron dos muestras de catalizador tratado, una conteniendo 0,37 % en peso de antimonio y la segunda conteniendo 0,67% en peso de antimonio. Los catalizadores tratados de éste modo se recuperaron del reactor y evaluaron en un reactor de lecho fijo, tamaño de laboratorio a 482° C. para el craquing de gasoil de Kansas City durante 30 segundos aproximadamente y en un reactor de lecho fluido para el craquing de petróleo crudo de destilación primaria de Borger a 510° C durante 30 segundos aproximadamente. El envejecimiento y las operaciones de ensayo se llevaron a cabo del mismo modo que se ha descrito en relación con el Ejemplo I. La zona superficial del catalizador sin tratar fué de 67,4 m<sup>2</sup>/gramo y el volumen de poro del catalizador fué de 0,31 cc/gramo. El catalizador tratado conteniendo 0,67% en peso de antimonio tenía una zona superficial de 57,5 m<sup>2</sup>/gramo y un volumen de poro de 0,26 cc/gramo. Los resultados obtenidos con las muestras de catalizador están representados en las siguientes Tablas:



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A IV

Catalizador % en peso de antimonio (1)	Relación cataliza- dor/petró- leo	% en volu- men de con- versión	% en volu- men de ga- solina	RENDIMIENTOS		
				% en peso de coque	SCF H <sub>2</sub> /Barril de petróleo convertido	Litros H <sub>2</sub> /Litro de petróleo con- vertido
0 (control)	6.3	73.4	52.4	8.0	477	84.9
0.37	7.5	73.4	57.5	6.9	269	47.9
0.67	9.4	73.4	51.4	7.3	330	58.7

(1) El porcentaje en peso está basado en el peso del catalizador de craquing.

T A B L A V

Catalizador % en peso de antimonio	Relación cataliza- dor/petró- leo	% en volu- men de con- versión	% en volu- men de ga- solina	% en peso de coque	SCF H <sub>2</sub> /Barril de petróleo convertido	Litros H <sub>2</sub> /Litro de petróleo con- vertido
0.67	8.2	69.9	63.3	11.0	541	96.3

452308

452308

- Por los resultados representados, puede apreciarse que a la misma velocidad de conversión la producción de coque y la producción de hidrógeno se redujeron en comparación con el catalizador sin tratar por el aditivo de esta invención. La conversión de gasolina fué comparable en el caso de la concentración más alta del agente de tratamiento de antimonio. En el caso donde se mantuvo constante la relación petróleo catalizador, la producción de coque y la producción de hidrógeno fueron reducidas por el compuesto de antimonio. La actividad más baja del catalizador con 0,67% en peso de antimonio se supone que reside en el hecho de que este catalizador tenía una superficie inferior y un volumen de poro más pequeño que el catalizador de control.

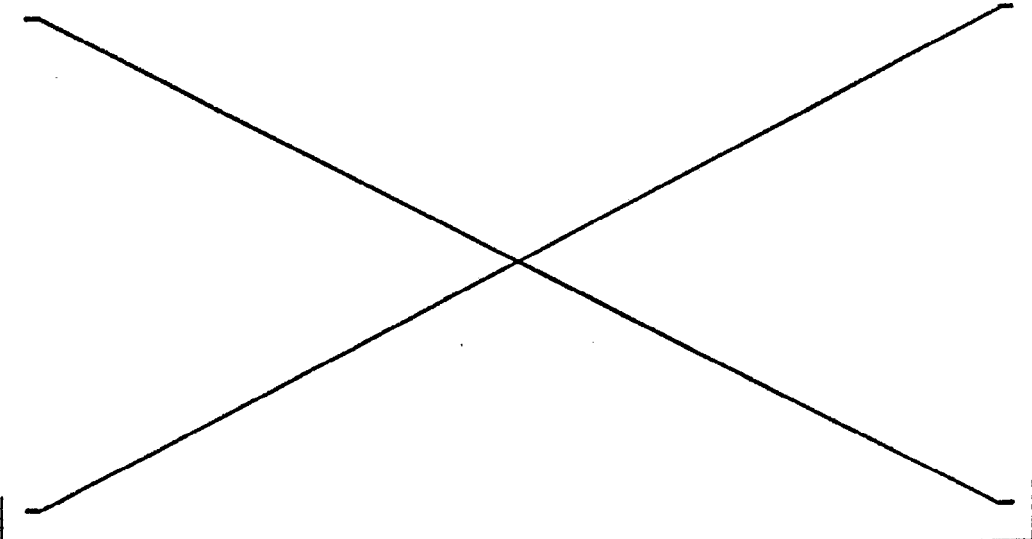
E J E M P L O IV

15 Este ejemplo calculado se dá para exponer la operación de la invención a escala industrial. En una unidad de craquing conteniendo 200 toneladas (181 toneladas métricas) de catalizador de arcilla activa se sometieron a craquing 24.300 barriles de petróleo/día (3.863.700 litros) con una gravedad API de 20,8 (g. esp. 0,929 a 16<sup>o</sup>/16<sup>o</sup>).  
20 Con el fin de formar un nivel del 0,5% en peso (basado sobre el catalizador) de antimonio en el catalizador el compuesto de antimonio tuvo que añadirse en una cantidad de 20 ppm de antimonio a la materia prima durante 17 días o de 30 ppm de antimonio a la materia prima durante 10 días. Con el fin de  
25 mantener el nivel de antimonio a 0,5% en peso, la velocidad de adición tiene que ser de 10 ppm de antimonio en el caso de que se retiren del reactor 8 toneladas (7,2 toneladas métricas) del catalizador por día y sustituidas por catalizador  
30 sin tratar. En el caso de que sólomente se sustituyan 6 tone

- [ ladas (5,4 toneladas métricas) de catalizador por día, esta  
adición sería suficiente para mantener el nivel de antimonio  
del sistema al 0,65% en peso. En cantidades absolutas esto  
quiere decir que 2175 libras (985 kg) de Vanlube 622 por día  
5 tienen que añadirse a la materia prima durante 10 días  
(1450 libras (657 kg) respectivamente durante 17 días) y que  
725 libras (328 kg) de Vanlube por día deben añadirse a la  
materia prima para mantener el nivel deseado de compuesto de  
antimonio en el catalizador al 0,5% en peso.

10 Todo aquello que sea accesorio en la realización  
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificacio-  
nes y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas uti-  
lizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como  
de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor  
15 convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particula-  
ridades características.

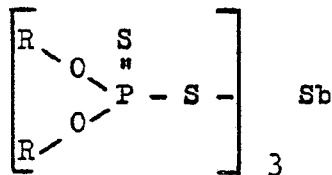
La solicitante se reserva el derecho de obtención  
de los oportunos Certificados de Adición complementarios por  
las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera  
20 aconsejar la práctica.

25  
30 [  ]

REIVINDICACIONES:

1). Un procedimiento químico para obtener un catalizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejorada, el cual ha sido utilizado en el craquing de hidrocarburos poniendo en contacto dicho catalizador con un compuesto de antimonio, caracterizado porque el compuesto de antimonio utilizado se establece bajo la fórmula:

10



15

donde los grupos R, que pueden ser iguales o diferentes, son radicales hidrocarbilo, que contienen cada uno de 1 a 18 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono por molécula de 6 a 90.

20

2). Un procedimiento químico para obtener un catalizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejorada, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho catalizador se pone en contacto con una alimentación de hidrocarburo en una zona de craquing bajo condiciones de craquing, separada de una alimentación sometida a craquing, pasada por una zona de regeneración catalítica y regenerada.

25

3). Un procedimiento químico para obtener un catalizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejorada, según la reivindicación 2), caracterizado porque el compuesto de antimonio se añade a la alimentación de hidrocarburos.

30

4). Un procedimiento químico para obtener un ca-

452308

- [ catalizador de craquing de hidrocarburos, de actividad me-  
jorada, según una cualquiera de las reivindicaciones 1)  
á 3), caracterizado porque el compuesto de antimonio se  
añade en solución en un diluyente inerte, cuyo diluyente  
5 es ciclohexano.

5). Un procedimiento químico para obtener un ca-  
talizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejo-  
rada, según una cualquiera de las reivindicaciones anterio-  
res, caracterizado porque los grupos R son radicales al-  
10 quilo de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, radicales cicloalquilos sustituidos o  
insustituidos de C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub> o radicales fenilo sustituidos o  
insustituidos, con la particularidad de que los grupos R  
son grupos n-propilo u octilo.

6). Un procedimiento químico para obtener un ca-  
15 talizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejo-  
rada, según una cualquiera de las reivindicaciones anterio-  
res, caracterizado porque el contenido de antimonio o dicho  
compuesto de antimonio se encuentra comprendido dentro de  
la gama de 6 á 21% en peso, utilizándose dicho compuesto de  
20 antimonio en una proporción de 0,1 á 1,3% en peso basado en  
el peso del catalizador.

7). Un procedimiento químico para obtener un ca-  
talizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejo-  
rada, según una cualquiera de las reivindicaciones anterio-  
25 res, caracterizado porque en su realización se utiliza un  
catalizador de arcilla conteniendo níquel, vanadio y/o hierro.

8). Un procedimiento químico para obtener un cata-  
lizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejora-  
da, según una cualquiera de las reivindicaciones 2) á 7),  
30 [ caracterizado porque la regeneración catalítica inclu-

ye el calentamiento del catalizador en presencia de oxígeno.

9). Un procedimiento químico para obtener un catalizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejorada, según una cualquiera de las reivindicaciones 3) á 8), caracterizado porque el compuesto de antimonio se dosifica inicialmente en la alimentación de hidrocarburo en la concentración deseada y se dosifica subsiguientemente para mantener dicha concentración.

10) Un procedimiento químico para obtener un catalizador de craquing de hidrocarburos, de actividad mejorada, según la reivindicación 9), caracterizado porque la concentración inicial de dicho compuesto de antimonio en la alimentación se encuentra comprendida dentro de la gama de 1 á 15.000 ppm.

11) "UN PROCEDIMIENTO QUÍMICO PARA OBTENER UN CATALIZADOR DE CRAQUING DE HIDROCARBUROS, DE ACTIVIDAD MEJORADA".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veintidos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 11 de Octubre de 1.976.

P. A.

*Modesto Polo*  
P. F.

25

30