

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

6 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10	A 1
21	455.524		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	1-2-1977		

P.- 65.023
Case 1727

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	654.260		2-2-76		E.U.A.
	737.358		1-11-76		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J//C10G		

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA REGENERAR UN CATALIZADOR CONTAMINADO CON COQUE"

71 SOLICITANTE (S)
UOP INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Charles Leroy Hemler y Laurence Oliver Stine

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

FUNDAMENTOS DEL INVENTOCampo del Invento

El campo de la técnica a la que pertenece este invento es el tratamiento de hidrocarburos y más específicamente se refiere a un procedimiento de craqueo catalítico. Más particularmente el presente invento se refiere a un método para regenerar un catalizador de craqueo contaminado con coque con una combustión simultánea cuidadosamente controlada de CO a CO₂ dentro de una zona de regeneración de un procedimiento de craqueo catalítico.

TECNICA ANTERIOR

Las técnicas de regeneración en las cuales se regenera un catalizador contaminado con coque en una zona de regeneración ocupan una gran parte de las técnicas químicas. Particularmente comunes son las técnicas de regeneración empleadas para regenerar un catalizador de craqueo catalítico fluidizable contaminado con coque dentro de una zona de regeneración de un procedimiento de craqueo catalítico fluido (CCF). Hasta hace pocos años la técnica anterior se ha referido principalmente a separar la máxima cantidad de coque de catalizador agotado y al mismo tiempo impedir niveles de temperatura excesivos resultantes de la conversión del monóxido de carbono en dióxido de carbono dentro de ciertas partes de la zona de regeneración, especialmente en la región de catalizador de fase diluida en la que está presente poco catalizador para absorber el calor de reacción y en la que por tanto el calor puede dar como resultado un daño en los ciclones u otro equipo de separación. Se impide la conversión esencialmente completa del

1 CO en zonas de regeneración convencionales de un modo bastante sencillo, limitando la cantidad de gas de regeneración de nueva aportación que pasa a la zona de regeneración. Sin suficiente oxígeno presente para soportar la oxidación de CO a CO₂, la post-combustión simplemente no puede ocurrir independientemente de las temperaturas existentes en la zona de regeneración. Así mismo, las temperaturas en la zona de regeneración estuvieron generalmente limitadas a menos de aproximadamente 675°C, seleccionando

5 las condiciones de trabajo de la zona de reacción de hidrocarburos o las corrientes de alimentación de nueva aportación o las corrientes de recirculación o sus combinaciones para limitar la cantidad de coque sobre el catalizador agotado y por tanto la cantidad de combustible quemado en la

10 zona de regeneración. El gas de combustión producido, que contenía diversos porcentajes en volumen de CO, fue bien expulsado a la atmósfera directamente o bien empleado como combustible en una caldera de CO situada aguas abajo de la zona de regeneración. La práctica de puesta en marcha

15 usual del procedimiento de CCF, familiar a los expertos en la técnica de los procedimientos de CCF, era regular inicialmente de un modo manual el flujo de gas de regeneración de nueva aportación a la zona de regeneración en una cantidad insuficiente para soportar la conversión esencialmente completa del CO, mientras que al mismo tiempo se limitaban las temperaturas de la zona de regeneración a un

20 máximo de aproximadamente 675°C. Cuando se consiguió un control razonable de estado estacionario de los procedimientos CCF el caudal del gas de regeneración de nueva aportación fue luego regulado típicamente mediante control ins-

25

30

1 trumental que responde directamente a la pequeña diferen-
cia de temperatura entre la temperatura de salida del gas
de combustión (temperatura del espacio de liberación de la
fase diluida) y la temperatura del lecho denso, manteni-
5 do automáticamente este caudal apropiado de gas de regene-
ración de nueva aportación para evitar la conversión esen-
cialmente completa de CO a CO₂ en cualquier parte dentro
de la zona de regeneración. A medida que aumentaba la di-
ferencia de temperatura por debajo de una diferencia de
10 temperatura predeterminada, lo que indica que está tenien-
do lugar más conversión de CO en la fase diluida, la canti-
dad de gas de regeneración de nueva aportación se disminuía
para evitar la conversión esencialmente completa de CO a
CO₂. Este método de control está ilustrado con ejemplos
15 por Pohlenz en las patentes de Estados Unidos 3.161.583
y 3.206.393. Aunque tal método produce una cantidad peque-
ña de O₂ en el gas de combustión, generalmente dentro del
intervalo de 0,1 a 1% en volumen de O₂, evita la conver-
sión esencialmente completa de CO a CO₂ dentro de la zona
20 de regeneración.

Hasta el advenimiento de los catalizadores que
contienen zeolita, existió un escaso incentivo económi-
co para la conversión esencialmente completa de CO a CO₂
dentro de la zona de regeneración. El empleo de catalizado-
25 res de CCF que contienen zeolita, que son los más estables
térmicamente y los que tienen menores tendencias a la pro-
ducción de coque, y el empleo de temperaturas de la zona
de conversión de hidrocarburos más elevadas, sin embargo,
frecuentemente hacen que sea deseable la entrada de calor
30 adicional en el procedimiento de CCF. Típicamente el calor

1 adicional fue proporcionado quemando combustibles exter-
nos tales como aceite de antorcha en la zona de regenera-
ción o añadiendo o aumentando la cantidad de alimentación
precalentada en los precalentadores de alimentación exter-
5 nos. Así el calor era típicamente añadido al procedimiento
de CCF y luego más tarde separado del mismo por dos insta-
laciones externas, un precalentador de alimentación y una
caldera de CO, representando cada uno una inversión impor-
tante de capital. Los procedimientos de regeneración de ca-
10 talizador descritos en la técnica anterior reciente han
reconocido las ventajas de convertir de un modo esencial-
mente completo el CO en CO₂ y recuperar al menos una parte
del calor de combustión de CO dentro de la zona de regene-
ración. Son ejemplos de tales procedimientos de regenera-
15 ción los de Stine y otros en la patente de Estados Unidos
3.844.973 y de Horecky Jr y otros en la patente de Estados
Unidos 3.909.392. Las ventajas de tales procedimientos son
ahora bien conocidas; tales procedimientos de regeneración
permiten la reducción o eliminación de la alimentación
20 precalentada, la eliminación de la contaminación del aire
por CO sin necesidad de calderas de CO externas, y, cuando
estén asociados con zonas de reacción de hidrocarburos de
moderno diseño, rendimientos mejorados de productos más valio-
sos.

25 Los procedimientos de regeneración que emplean
promotores o catalizadores de la conversión del CO no son
nuevos; realmente los procedimientos de la técnica ante-
rior para regenerar catalizadores de craqueo fluidizables
contaminados con coque han empleado tales promotores o ca-
30 talizadores. Por ejemplo, en el procedimiento de craqueo

1 catalítico fluido descrito en la patente de Estados Uni-
dos 2.436.927 de Kassel que fue concedida en 1948, una
mezcla física de partículas individuales de un catalizador
de craqueo y partículas individuales de un catalizador de
5 oxidación de CO soportado se emplea en una región de fase
densa de una zona de regeneración para mejorar la conver-
sión del CO en la fase densa, impidiendo así la "post-com-
bustión" en la región de la fase diluida de la zona de re-
generación. En el procedimiento descrito en la patente de
10 Estados Unidos 3.364.136 de Chen que fue concedida en
1968, una mezcla de catalizador de craqueo y un aluminosili-
cato cristalino de forma selectiva que contenía un cata-
lizador de oxidación dentro de su estructura porosa inter-
na se emplea para controlar la relación de CO_2 a CO en la
15 zona de regeneración sin influenciar la reacción que tiene
lugar en la zona de reacción de hidrocarburos. En el pro-
cedimiento descrito en la patente de Estados Unidos
3.808.121 de Wilson se emplean dos catalizadores separados
de diferente tamaño de partícula y composición; un cata-
20 lizador de craqueo y un catalizador de oxidación de CO
preferiblemente soportado en un material matriz tal como
esferas de alúmina y monolitos. Además, el catalizador de
oxidación soportado está confinado dentro de la zona de
regeneración y no sale de dicha zona pasando a la zona de
25 reacción de hidrocarburos como hace el catalizador de cra-
queo. El coque y el CO se oxidan en la zona de regenera-
ción para reducir al mínimo el CO en el gas de combustión.

30 Por consiguiente los procedimientos de regenera-
ción de la técnica anterior han empleado promotores de oxi-
dación de CO en uno de los dos modos siguientes: (1) sobre

1 partículas individuales de una matriz o un soporte, partí-
culas que han de mezclarse con el catalizador de craqueo
fluido, y (2) como parte o componente del propio cataliza-
dor de craqueo fluido. Las mezclas de catalizador de cra-
5 queo y promotor de oxidación de CO soportado tienden a ser
no uniformes, lo cual puede dar como resultado una con-
centración de CO en el gas de combustión, superior a los
límites de emisión permisibles. El empleo de un cataliza-
dor de craqueo que contiene como componente alguna concen-
10 tración predeterminada de un promotor de oxidación de CO
hace difícil conseguir en cualquier zona de regeneración
particular la concentración óptima de promotor de oxida-
ción adecuada para las características de operación de la
zona de regeneración particular o requeridas para conse-
15 guir un cambio particular en una variable de proceso depen-
diente.

Mediante el método del presente invento se añade
un promotor de oxidación de CO a la zona de regeneración
independientemente del catalizador de craqueo, el coque
20 procedente del catalizador agotado se oxida para producir
catalizador regenerado y, especialmente de modo simultáneo,
el CO se convierte en CO₂ en presencia del promotor y el
catalizador regenerado dentro de la zona de regeneración.
Un promotor de oxidación del monóxido de carbono puede ser
25 fácil y precisamente añadido a una zona de regeneración,
particularmente cuando se encuentra en estado líquido, en
cantidades para controlar la concentración de CO en el gas
de combustión, para controlar la temperatura dentro de la
zona de regeneración o para controlar la cantidad de car-
30 bono residual sobre el catalizador regenerado. La adición

1 de un promotor de oxidación de CO mediante el método del
presente invento es por tanto más económica que bien sea
emplear partículas separadas de promotor de oxidación de
5 CO soportado junto con un catalizador de craqueo o bien
emplear un catalizador de craqueo al cual ha sido añadido
un promotor de conversión de CO durante el proceso de fa-
bricación del catalizador. Adicionalmente el método del
presente invento proporciona al refinador como variable
de operación lo que hasta ahora había sido esencialmente
10 una condición de operación fija. Por consiguiente, con el
método del presente invento el refinador ha aumentado la
flexibilidad de operación. El método del presente invento
es aplicable a cualquier procedimiento de craqueo catalí-
tico fluido existente o nuevo.

15

RESUMEN DEL INVENTO

Por consiguiente, es un amplio objetivo del
presente invento proporcionar un método para regenerar un
catalizador contaminado con coque con una combustión si-
20 multánea cuidadosamente controlada de CO en una zona de re-
generación y en cierto modo obtener una cantidad controla-
da de calor de reacción exotérmico disponible para la ope-
ración de la zona de regeneración y disminuir la cantidad
de CO en el gas de combustión. Otro objeto del presente
25 invento es crear, en un procedimiento de craqueo catalíti-
co en el que el catalizador de craqueo contaminado con co-
que y un gas de regeneración que contiene oxígeno son he-
chos pasar a una zona de regeneración mantenida en condi-
ciones oxidantes de coque para producir un catalizador re-
30 generado y un gas de combustión que contiene CO y CO₂, un

1 método de emplear la combustión in situ de CO a CO₂ para
controlar la operación de la zona de regeneración. Otros
objetivos del presente invento son proporcionar, en un pro-
cedimiento de craqueo catalítico en el que el catalizador
5 de craqueo contaminado con coque y el gas de regeneración
que contiene oxígeno se hacen pasar a través de una zona
de regeneración mantenida en condiciones de oxidación de
coque para producir un catalizador regenerado y un gas de
combustión que contiene CO y CO₂, (1) un método de contro-
10 lar la concentración de CO en el gas de combustión dentro
de un intervalo de concentración de CO predeterminado; (2)
un método de controlar una temperatura de la zona de rege-
neración dentro de un intervalo de temperatura predetermi-
nado y, (3) un método de controlar la concentración del car-
15 bono residual sobre el catalizador regenerado dentro de un
intervalo de concentración de carbono residual predetermi-
nado.

Resumiendo brevemente el presente invento, cons-
tituye, en una realización, un método para regenerar un ca-
20 talizador contaminado con coque con una combustión cuidado-
samente controlada y simultánea de CO que comprende las ope-
raciones de: (a) introducir catalizador contaminado con co-
que en una zona de regeneración; (b) añadir un promotor de
oxidación de CO a la zona de regeneración independientemen-
25 te de dicho catalizador contaminado con coque en una canti-
dad seleccionada para promover la combustión de CO a CO₂;
(c) pasar un gas de regeneración que contiene oxígeno a la
zona de regeneración en una cantidad seleccionada para que-
mar el coque de dicho catalizador contaminado con coque y
30 proporcionar suficiente oxígeno en exceso para conseguir

1 la cantidad deseada de combustión de CO; (d) hacer reaccio-
nar una primera parte del gas de regeneración que contiene
oxígeno con el catalizador contaminado con coque en la zo-
na de regeneración en condiciones de oxidación que se se-
5 leccionan para eliminar el coque del catalizador contamina-
do con coque y producir un gas de combustión que contiene
CO y que son suficientes para hacer que se produzca la com-
bustión de CO a CO₂ en presencia de dicho promotor de oxi-
dación; y, (e) poner en contacto simultáneamente el gas de
10 combustión y una segunda parte del gas de regeneración que
contiene oxígeno con el promotor de oxidación de CO en la
zona de regeneración en presencia del catalizador regene-
rado en dichas condiciones de oxidación, con lo cual (i)
se produce una cantidad controlada de calor exotérmico de
15 reacción disponible para la operación de dicha zona de re-
generación y (ii) se disminuye la cantidad de CO en el gas
de combustión.

Resumiendo el presente invento constituye, en
otra realización, en un procedimiento para craquear catalí-
20 ticamente una corriente de alimentación hidrocarbonada en
el que el catalizador de craqueo contaminado con coque y
el gas de regeneración que contiene oxígeno se hacen pasar
a una zona de regeneración mantenida en condiciones de oxi-
dación de coque en la que el coque se oxida para producir
25 un catalizador regenerado y un gas de combustión que con-
tiene CO y CO₂, un método de emplear in situ la combustión
de CO a CO₂ para controlar la operación de la zona de rege-
neración que comprende las operaciones de: (a) pasar a di-
cha zona de regeneración, independientemente del cataliza-
30 dor contaminado con coque, un promotor de oxidación de CO

1 en una cantidad seleccionada para iniciar y sostener la
combustión del CO en dicha zona en presencia de dicho ca-
talizador regenerado; y (b) ajustar después la cantidad
de gas de regeneración que contiene oxígeno que se pasa a
5 dicha zona a un valor estequiométricamente suficiente pa-
ra quemar el coque del catalizador y convertir al menos
una parte del CO en CO₂, con lo cual (i) se produce una
cantidad controlada de calor exotérmico de reacción dispo-
nible para la operación de dicha zona de regeneración y
10 (ii) se disminuye la cantidad de CO en el gas de combus-
tión.

Otros objetos y realizaciones del presente in-
vento se refieren a detalles acerca de los promotores de con-
versión del CO, las cantidades de un promotor de conver-
15 sión de CO que hay que añadir, los métodos de adición de
un promotor de conversión de CO a la zona de regeneración,
y las condiciones de operación todos los cuales serán des-
critos en lo sucesivo en la siguiente exposición de cada
una de estas facetas del presente invento.

20

DESCRIPCION DEL INVENTO

Al comienzo, será muy provechoso la definición
de diversos términos y expresiones utilizados en la presen-
te memoria para una mejor comprensión del método del pre-
25 sente invento.

La expresión "zona de reacción de hidrocarburos"
tal como se emplea en la presente memoria es aquella por-
ción de la unidad de CCF en la cual una corriente de ali-
mentación hidrocarbonada se pone en contacto con un cata-
30 lizador regenerado en condiciones de craqueo para producir

1 una mezcla de productos componentes de CCF, catalizador
contaminado con coque (o agotado), y quizás alimentación
que no ha reaccionado. Los componentes típicos de produc-
tos de CCF después de la separación en un equipo situado
5 aguas abajo de la zona de reacción de hidrocarburos son:
gas combustible de C_2 , fracciones de C_3 y C_4 , una frac-
ción de gasolina, aceite de ciclo ligero, y aceite de sus-
pensión clarificado. Después de la separación de los pro-
ductos componentes al menos una parte del catalizador ago-
10 tado se dirige a la zona de regeneración. Las expresiones
"catalizador contaminado con coque" o "catalizador agota-
do" se emplean de un modo intercambiable y significan el
catalizador retirado de una zona de conversión de hidrocar-
buros debido a la actividad reducida causada por depósitos
15 de coque. El catalizador agotado que pasa a la zona de re-
generación puede contener en cualquier caso desde unas cuan-
tas décimas partes hasta aproximadamente 5% en peso de co-
que, pero típicamente en operaciones de CCF el catalizador
agotado contendrá desde aproximadamente 0,5 a aproximada-
20 mente 1,5% en peso de coque.

La expresión "zona de regeneración" significa
aquella parte de la unidad CCF a la que se hacen pasar
un gas de regeneración que contiene oxígeno y al menos una
parte del catalizador agotado y en la que al menos una par-
25 te del coque se separa del catalizador agotado por oxida-
ción para producir catalizador regenerado y un gas de com-
bustión que contiene CO_2 y CO . "Catalizador regenerado" sig-
nifica catalizador del que ha sido separada por oxidación
al menos una parte del coque. El catalizador regenerado
30 producido cuando se emplea el método del presente invento

1 contendrá generalmente menos de aproximadamente 0,3% en peso de coque y más típicamente contendrá desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15% en peso de coque. La expresión "gas de regeneración" tal como se emplea en esta

5 memoria descriptiva significará, en un sentido general, cualquier gas que se pone en contacto con el catalizador o que ha estado en contacto con el catalizador dentro de la zona de regeneración. Específicamente, la expresión "gas de regeneración que contiene oxígeno" significará un

10 gas de regeneración que contiene oxígeno libre o no combinado, tal como aire o aire enriquecido o deficiente en oxígeno, que pasa a la zona de regeneración para permitir la oxidación del coque del catalizador agotado y la conversión del CO. La expresión "gas de combustión" significará

15 el gas de regeneración que ha estado en contacto con el catalizador dentro de la zona de regeneración y que sale de la zona de regeneración. El gas de combustión contendrá nitrógeno, oxígeno libre, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. Debido a que las concentraciones de CO y

20 CO₂ se emplean en preparar los cálculos de rutina de los procesos de CCF y puesto que el CO es un combustible potencial que puede quemarse dentro de la zona de regeneración o en una caldera externa de CO o quizás ambos y adicionalmente debido a que puedan existir limitaciones de emisión

25 por contaminación del aire en cuanto a CO, el gas de combustión está típicamente caracterizado por las concentraciones de CO y CO₂ o por la relación molar de CO₂/CO. Dependiendo de las condiciones de operación empleadas dentro de la zona de regeneración, particularmente la cantidad de

30 gas de regeneración que contiene oxígeno pasado a la zona

1 de regeneración, las concentraciones de CO en este gas pueden variar en un amplio intervalo desde unos cuantos cientos de partes por millón o menos hasta aproximadamente 15%
5 en volumen o más y la concentración de CO₂ puede variar desde aproximadamente 5% en volumen hasta aproximadamente 20% en volumen. Cuando la zona de regeneración se hace trabajar en condiciones para evitar esencialmente la oxidación controlada de CO dentro de la zona de regeneración, las concentraciones de CO y CO₂ serán aproximadamente iguales,
10 les, cada una dentro del intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 15% en volumen, y la relación molar de CO₂/CO estará en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5. Cuando la zona de regeneración se hace trabajar en condiciones para conseguir la oxidación par-
15 cialmente completa del CO, la concentración de CO será menor que la del CO₂ y más específicamente la relación molar de CO₂/CO será típicamente desde aproximadamente 1,5 a aproximadamente 100. Cuando la zona de regeneración se hace
20 trabajar en condiciones para conseguir la combustión esencialmente completa del CO dentro de la zona de regeneración, la concentración de CO será típicamente menor de aproximadamente 1000 ppm y preferiblemente menor de 500 ppm, y la relación molar de CO₂/CO será mayor de aproximadamente 100.

25 Las expresiones "fase densa" y "fase diluida" son expresiones comúnmente utilizadas en la técnica de CCF para caracterizar generalmente densidades de catalizador en las diversas partes de la zona de regeneración o la zona de reacción de hidrocarburos. Aunque la densidad de demar-
30 cación es algo defectuosamente definido, la expresión "fa-

1 se densa" como se emplea en la presente memoria se referirá a regiones dentro de la zona de regeneración en las que la densidad del catalizador es mayor que aproximadamente 80 kg/m³ y "fase diluida" como se emplea en la presente memoria se refiere a regiones en las que la densidad del catalizador es menor de aproximadamente 80 kg/m³. Usualmente la densidad de la fase densa estará en el intervalo de aproximadamente 80 a 560 kg/m³ o más y la densidad de la fase diluida será mucho menor de 80 kg/m³ y en el intervalo de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 80 kg/m³. Las densidades de catalizador dentro de las zonas de regeneración son medidas comúnmente midiendo la presión de diferencias manométricas a través de tomas de presión instaladas en los recipientes y separadas a distancias conocidas de antemano.

La expresión "post-combustión" como generalmente es entendida por los expertos en la técnica significa la oxidación no controlada y no intencional de CO a CO₂ en la región de fase diluida de la zona de regeneración o en la tubería del gas de combustión, en donde existe escaso catalizador disponible para actuar como sumidero de calor. Puesto que el calor de reacción de la oxidación de CO es muy exotérmico (aproximadamente 2393 Kcal/Kg, CO oxidado), la post-combustión puede dar como resultado por lo tanto un daño grave a los dispositivos de separación de catalizador situados en la fase diluida. Generalmente la post-combustión se caracteriza por un rápido incremento de la temperatura y ocurre durante períodos de operaciones en estado no estacionario o "ajuste" del proceso. Por consiguiente es usualmente de corta duración hasta que

1 se reanuda las operaciones en estado estacionario.

5 En contraste con la post-combustión, las expresiones "conversión controlada de CO" u "oxidación controlada de CO" se referirán a la oxidación intencional, controlada y sostenida de CO en presencia de un catalizador suficiente para absorber al menos una parte del calor de reacción, recuperando con ello al menos una parte del calor de reacción y evitando daño al equipo de la zona de regeneración. Dependiendo de las condiciones de trabajo
10 empleadas, la oxidación controlada del CO puede ser parcialmente completa o esencialmente completa. "Parcialmente completa" significará que la concentración de CO en el gas de combustión ha sido reducida de tal modo que la relación molar de CO_2/CO del gas está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a 100. Conversión del CO "esencialmente completa" significará que la concentración de CO del gas ha sido reducida de tal modo que la relación molar CO_2/CO es mayor de aproximadamente 100. Típicamente la conversión esencialmente completa del CO producirá concentraciones
15 de CO menores de aproximadamente 1000 ppm y más preferiblemente menores de aproximadamente 500 ppm.

20 Las expresiones "promotor de conversión de CO" o "promotor de oxidación de CO" o simplemente "promotor" significará una sustancia que cataliza la oxidación del
25 CO a CO_2 . Con un promotor de conversión de CO la constante de velocidad cinética para la oxidación del CO a CO_2 puede típicamente aumentarse desde 2 a 5 veces o incluso mucho más. Así puede obtenerse una velocidad más rápida de conversión del CO en condiciones de conversión, en presencia
30 de un promotor de conversión de CO, que la que puede ob-

1 tenerse en las mismas condiciones de conversión sin el pro-
motor. A la inversa puede obtenerse la misma velocidad de
conversión del CO en condiciones de conversión (tales co-
mo la temperatura) que sean menos severas que las requeri-
5 das sin el promotor de conversión del CO.

La cantidad de promotor de oxidación de CO aña-
dida a una zona de regeneración puede expresarse como la
requerida para producir algún cambio deseado en una varia-
ble o puede expresarse en términos del inventario de cata-
10 lizador en circulación o el caudal de circulación de ca-
talizador o el régimen de reposición de catalizador de cra-
queo de nueva aportación o quizás en términos de barriles
de material de alimentación. En esta memoria descriptiva
la cantidad de promotor se expresa típicamente como la can-
15 tidad requerida para producir un cambio deseado en una va-
riable tal como la temperatura, la concentración de CO o
la concentración de carbono residual o se expresa como par-
tes por millón en tanto por ciento de inventario de cata-
lizador circulante. La expresión "inventario de catalizador
20 circulante" significa la cantidad de catalizador de cra-
queo en el procedimiento de CCF que puede circular desde
la zona de regeneración a la zona de reacción de hidrocar-
buros y volver de nuevo. Difiere del inventario de catali-
zador de craqueo total debido a que usualmente hay alguna
25 parte del inventario total que no está disponible para cir-
culación, tal como la parte del inventario total típicamen-
te situada en una sección de cono de la zona de regenera-
ción debajo de la red de tubos.

Teniendo en cuenta ahora estas expresiones, se
30 considerará brevemente las operaciones de CCF típicas de

1 hoy día con énfasis particular en la operación de la zona
de regeneración. Las operaciones de CCF de hoy día han
conseguido una reducción significativa en la producción
de coque mediante el empleo muy extendido de catalizadores
5 de craqueo de aluminosilicato cristalino y mediante el em-
pleo de tiempos de contacto cortos entre los hidrocarburos
y el catalizador como se ilustra mediante ejemplo por el
craqueo ascendente. Aunque esta consecución ha dado como
resultado mayores rendimientos de productos líquidos y
10 gaseosos más valiosos, obviamente disminuyó la cantidad
de combustible sólido disponible para ser quemado en la
zona de regeneración para suministrar los requisitos del
balance térmico del proceso. Los procedimientos recientes
de la técnica anterior reconocían que quemando CO, produ-
15 cido por la oxidación del coque, dentro de la zona de re-
generación y recuperando al menos una parte del calor exo-
térmico de reacción, una cantidad de calor suficiente esta-
ba ahora disponible para los requisitos del balance térmi-
co, impuestos por una amplia gama de condiciones de traba-
20 jo y los materiales de alimentación. Tal combustión de CO
también hacía posible reducciones adicionales en las produc-
ciones de coque y aumentos en los rendimientos de producto
gaseoso y líquido y permitía reducciones en la alimenta-
ción precalentada o su eliminación, mientras que al mismo
25 tiempo se eliminaba el problema de contaminación por CO
sin necesidad de una caldera de CO externa. Las zonas de re-
generación típicas de hoy día comprenden un único recipien-
te cilíndrico que contiene una fase diluida en la parte su-
perior del recipiente en la cual están situados dispositi-
30 vos de separación de ciclón y una fase densa en la parte

1 inferior del recipiente. El catalizador agotado entra por
el lateral o el fondo del recipiente y el gas de regenera-
ción de nueva aportación entra por el fondo del recipiente
y se dispersa en la fase densa mediante una red de tubos
5 o una disposición de placa perforada. El coque se oxida pa-
ra producir catalizador regenerado y gas de combustión que
contiene CO y CO₂ y el CO puede oxidarse en presencia de
un catalizador suficiente para recuperar al menos una par-
te del calor de combustión. El gas de combustión que con-
10 tiene catalizador arrastrado pasa ascendentemente y sale
de la fase densa hacia la fase diluida en la que los dispo-
sitivos de separación de ciclón separan el catalizador
arrastrado y lo dirigen hacia la fase densa y dirigen el
gas de combustión separado fuera de la zona de regeneración.
15 Las restricciones o limitaciones en la operación de la zo-
na de regeneración incluyen capacidad del soplante de aire,
limitaciones de carga del separador de ciclón, limitacio-
nes de emisión del CO en el gas de combustión y partículas,
y limitaciones de temperatura del recipiente. Durante la ope-
20 ración de la zona de regeneración el refinador está intere-
sado principalmente en controles muy precisos del grado de
regeneración del catalizador, las temperaturas de la zona
de regeneración y la concentración de CO y partículas en
el gas de combustión. Específicamente, es una práctica tí-
25 pica en las refinerías tomar periódicamente muestras de ca-
talizador regenerado y analizarlas, por métodos bien cono-
cidos en la técnica, en cuanto al contenido de carbono re-
sidual, como medida del grado de regeneración del cataliza-
30 dor y como indicación de la actividad de craqueo del cata-
lizador regenerado. Las temperaturas de la zona de regenera-

1 ción se miden rutinariamente, típicamente por medio de ter-
mopares, y se registran para detectar cambios en el funcio-
namiento y asegurar que no se sobrepasen las limitaciones
5 metalúrgicas del recipiente. Adicionalmente es una prácti-
ca típica tomar muestras periódicamente (o continuamente)
y analizar el gas de combustión en cuanto a las concentra-
ciones de CO, O₂, CO₂ y materia en forma de partícula. Los
análisis de gases pueden realizarse por cualquier método
o métodos conocidos y empleados en la técnica, incluyendo
10 el método de Orsat, los métodos de cromatografía de gases
y los métodos de espectroscopía de masas. El material en
partículas puede ser determinado por medidas de opacidad
u otros métodos de análisis conocidos en la técnica. Los
resultados de los análisis de gases pueden emplearse para
15 calcular el balance carbono-nitrógeno-oxígeno, datos tales
como la composición del coque, velocidad de combustión del
coque, requisitos de gas de regeneración que contiene oxí-
geno, calor de combustión del coque, y la cantidad de CO
que puede quemarse en una caldera de CO externa o en la
20 zona de regeneración de CCF o quizás en ambas. Antes de
que el gas de combustión pueda expulsarse directamente a
la atmósfera el refinador debe también conocer las concen-
traciones de CO y partículas para determinar si el gas de
combustión satisface las limitaciones locales en cuanto a
25 la contaminación del aire por CO. La concentración de O₂
en el gas de combustión es importante para asegurar que la
cantidad de gas de regeneración que contiene oxígeno que se
suministra a la zona de regeneración es suficiente para so-
portar el grado de combustión del CO deseada, si ha de ser
30 parcialmente completa o esencialmente completa, pero no en

1 tan grande exceso que sería innecesario el empleo de una capacidad soplante de gas de regeneración que contiene oxígeno.

5 En un aspecto del método del presente invento en todas sus realizaciones, el promotor de oxidación del CO se añade a la zona de regeneración independientemente del catalizador de craqueo. Los promotores de oxidación de monóxido de carbono que pueden emplearse incluyen metales de los Grupos IB, IIB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla periódica de los elementos así como compuestos de los mismos.

10 Metales representativos incluyen cromo, níquel, hierro, molibdeno, cobalto, cobre, zinc, manganeso y vanadio así como compuestos de los mismos. Los promotores de oxidación de CO preferidos son los metales nobles y compuestos de los mismos, debido a que se ha encontrado que cantidades

15 muy pequeñas de estos promotores se requieren para conseguir los resultados deseados. La expresión "metales nobles" tal como se entiende comúnmente y se emplea en la presente memoria son los metales oro, plata, mercurio, platino, paladio, iridio, rodio, rutenio y osmio. Un promotor puede añadirse a la zona de regeneración como un sólido tal como polvo o como virutas o nódulos o aglomerados, pero preferiblemente el promotor se añadirá en un líquido por facilidad de manipulación y control. Un líquido

20 que contiene un promotor puede añadirse continua o intermitentemente mediante dispositivos de flujo fluido y de control bien conocidos en la tecnología química. Como ejemplos, el líquido que contiene un promotor puede liberarse a presión desde un cilindro o "bombona" unida a la tubería o tubo a una boquilla de aceite de antorcha o a una sonda

25

30

1 insertada a través de una toma de presión con un flujo controlado con una válvula situada en la tubería de conexión. Alternativamente el líquido podría bombearse desde un recipiente a un caudal controlado con una bomba de pequeño desplazamiento positivo en la boquilla o sonda. El promotor de conversión de CO puede ser dispersable en el líquido en forma de dispersión coloidal o suspensión o puede ser soluble en el líquido. Los promotores de oxidación particularmente preferidos son metales nobles o sus compuestos que son solubles o dispersables en agua o un hidrocarburo líquido. Los compuestos metálicos solubles en agua adecuados incluyen los haluros metálicos, preferiblemente cloruros, nitratos, haluros de amina, óxidos, sulfatos, fosfatos y otras sales inorgánicas solubles en agua. Ejemplos específicos de compuestos solubles en agua son el ácido cloroplatínico (ACP), el ácido paládico, el cloruro de paladio, el tetracloruro de rutenio, el tricloruro de rodio, el nitrato de rodio y el tricloruro de osmio. Alternativamente, un hidrocarburo líquido que contiene un promotor de oxidación de CO soluble en aceite o dispersable en aceite puede añadirse a la zona de regeneración. Los hidrocarburos líquidos adecuados incluyen aquellos que son normalmente líquidos a temperaturas y presiones atmosféricas tales como, por ejemplo, naftas y aceites de ciclo ligero. Los compuestos solubles en aceite o dispersables en aceite incluyen dicetonatos metálicos, carbonilos, metalocenos, complejos olefínicos, complejos de acetileno, complejos de alcohol-fosfina o aril-fosfina y carboxilatos. Ejemplos específicos de estos compuestos son acetil-acetonato de platino, acetato de paladio, naftenato de paladio,

5
10
15
20
25
30

1 triyodoiridio (III)-tricarbonilo, y (π , ciclopentadieni-
lo)-(etileno)-rodio (I). De los metales nobles y sus com-
puestos se prefieren el platino y el paladio y sus compues-
tos, particularmente aquellos que son solubles en agua
5 puesto que tienden a ser más fácilmente asequibles que los
compuestos que son solubles en aceite o dispersables en
aceite. El ácido cloroplatínico y el ácido paládico son
compuestos de paladio y platino solubles en agua especial-
mente preferidos.

10 Con el fin de ser más útiles comercialmente, sin
embargo, se prefiere que las soluciones de promotor de oxi-
dación de CO tengan un punto de congelación de 0° o infe-
rior de modo que sean todavía líquidas a las temperaturas
más frías que probablemente han de encontrarse en el campo.
15 Más preferiblemente, las soluciones tendrán puntos de con-
gelación de aproximadamente -34°C o inferior de modo que
todavía sean líquidas a las temperaturas del campo más
frías que probablemente se encuentren. Los disolventes que
producen soluciones con el ácido cloroplatínico o el ácido
20 cloropaládico que tienen puntos de congelación de 0°C o
inferiores son alcoholes seleccionados del grupo que con-
siste en alcoholes alifáticos saturados que tienen de 2 a
aproximadamente 8 átomos de carbono por molécula y que
tienen puntos de congelación de 0°C o inferior. Ejemplos
25 de tales alcoholes, junto con sus puntos de congelación
son los siguientes: metanol (-98,7°C); etanol (-112°C);
1-propanol (-127°C); 2-propanol (-85,8°C); 1-butanol
(-89,2°C); 2-butanol (-89°C); 2,3-dimetil-2-butanol (-14°C);
2-metil-2-butanol (-14°C); 2-metil-2-butanol (-11,9°C);
30 1-pentanol (-78,5°C); 1-hexanol (-51,6°C); 2-etil-1-hexanol

1 (-70°C); 1-heptanol (-34,6°C); 4-heptanol (-41,5°C); y
1-octanol (-16,4°C).

5 Más preferiblemente, las soluciones de un promo-
tor de oxidación de CO tendrán puntos de congelación de
aproximadamente -34°C o inferiores de modo que serán to-
davía líquidas a las temperaturas más frías del campo pro-
bablemente encontradas. Por consiguiente, los disolven-
tes más preferidos son aquellos que producen soluciones
con el ácido cloroplatínico o el ácido cloropaládico que
10 tienen puntos de congelación deseados de -34°C o inferior.
Los disolventes adecuados son alcoholes seleccionados del
grupo que consiste en alcoholes alifáticos saturados que
tienen de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono por mo-
lécula y que tienen puntos de congelación de -34°C o in-
15 ferior. Ejemplos son aquellos mostrados en la lista ante-
rior con la excepción del 2,3-dimetil-2-butanol; el 2-me-
til-2-butanol; y el 1-octanol, tres alcoholes que no tie-
nen puntos de congelación de -34°C o inferior.

20 Además de tener un punto de congelación de -34°C
o inferior, las soluciones de los promotores de oxidación
de CO preferidos de ácido cloroplatínico y ácido cloropa-
ládico deben ser adicionalmente químicamente estables de
modo que no ocurrirán durante períodos de almacenamiento
anticipados cambios químicos, como se pone de manifiesto
25 por la aparición de otra fase líquida o una fase sólida.
Para aproximarse a las condiciones de almacenamiento más
extremadas que probablemente han de encontrarse, tales so-
luciones deben ser químicamente estables durante un período
de 30 días a una temperatura de 63°C. Algunos de los alco-
30 holes alifáticos saturados anteriores que producían solu-

1 ciones que satisfacen la especificación de puntos de conge-
lación preferidos de -34°C no producían soluciones que fue-
ran químicamente estables durante 30 días a 63°C . El meta-
nol, el 2-propanol, el 2-butanol, y el 2-metil-2-propanol
5 por ejemplo no producían soluciones que fueran químicamente
estables durante 30 días a 63°C . Adicionalmente depresores
usuales del punto de congelación del agua como el etilen-
glicol o el propilenglicol satisfacen la especificación de
punto de congelación deseado, pero no cumplen con las espe-
10 cificaciones de estabilidad química deseada. Los disolven-
tes que producían soluciones que satisfacen tanto la espe-
cificación del punto de congelación de -34°C como la espe-
cificación de estabilidad química de no cambio químico apa-
rente después de 30 días a 63°C fueron alcoholes seleccio-
15 nados del grupo que consiste en alcoholes primarios alifá-
ticos saturados que tienen de 2 a aproximadamente 8 átomos
de carbono por molécula y puntos de congelación de -34°C
o inferior. Estos disolventes son por lo tanto los disol-
ventes más preferidos para preparar las soluciones, con
20 1-butanol y 2-etil-1-hexanol que son los particularmente
preferidos. Con la excepción del metanol, la estabilidad
química de las soluciones se encontró generalmente que era
la mejor cuando el disolvente era un alcohol primario ali-
fático saturado y la peor cuando el disolvente era un al-
25 cohol secundario o terciario alifático saturado. Preferi-
blemente estos alcoholes primarios alifáticos saturados
que tienen de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono por
molécula y puntos de congelación de -34°C o inferiores se
emplearán netamente con ácido cloroplatínico o ácido cloro-
30 paládico. Las concentraciones preferidas de ácido cloro-

1 platínico o ácido cloropaládico en una solución será equi-
valente a desde aproximadamente 0,01% en peso a aproxima-
mente 10% en peso de Pt o Pd, siendo las concentraciones
5 más preferidas desde aproximadamente 0,01 a 5% en peso de
Pt o Pd.

Para mejor asegurar la utilización máxima de las
cantidades muy pequeñas de promotor que se requieren, la
firma solicitante restringe la adición del promotor a la
zona de regeneración. Añadiendo el promotor directamente
10 a la zona de regeneración, en la que está ocurriendo la
oxidación de CO que ha de ser catalizada, los resultados de
respuesta casi inmediata hacen asequible, para la opera-
ción de la zona de regeneración, una cantidad controlada
de calor exotérmico de reacción y disminuyen la concentra-
15 ción de CO en el gas de combustión. El promotor de conver-
sión de CO puede añadirse a la fase densa o a la fase di-
luida de la zona de regeneración. Aunque el promotor puede
añadirse a través de puntos de adición múltiples los inven-
tores han encontrado que pueden obtenerse resultados satis-
20 factorios cuando solamente se emplea un punto de adición.
El recipiente de la zona de regeneración típico contiene
cierto número de tomas de presión y boquillas para aceite de
antorcha cualquiera de las cuales o un número de ellas
puede servir como punto de adición y por tanto se requiere
25 muy poca modificación del propio recipiente antes de que
pueda emplearse el método del presente invento.

Una realización del presente invento es un método
para regenerar catalizador contaminado con coque con una
combustión cuidadosamente controlada y simultánea de CO.
30 En esta realización del presente invento el catalizador con-

1 taminado con coque se introduce en la zona de regeneración
y se añade un promotor de oxidación de CO a la zona de re-
generación independientemente del catalizador contaminado
con coque en una cantidad seleccionada para promover la com-
5 bustión de CO a CO₂. La cantidad de promotor añadida será
equivalente a aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 ppm
en peso de inventario de catalizador circulante sobre una
base de metal elemental y más preferiblemente dentro del
intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 ppm
10 en peso de inventario de catalizador circulante. El gas de
regeneración que contiene oxígeno será pasado luego a la
zona de regeneración en una cantidad que proporciona un ex-
ceso suficiente de oxígeno para conseguir la cantidad desea-
da de combustión de CO. Más específicamente, esta cantidad
15 de gas de regeneración que contiene oxígeno será equiva-
lente a aproximadamente 10 a aproximadamente 17 kilogramos
de aire por kilogramo de coque que entra en la zona de rege-
neración por unidad de tiempo, dependiendo de si la combus-
tión del CO ha de ser parcialmente completa o esencialmente
20 completa. Los inventores han encontrado que es importante
que el promotor sea añadido primeramente a la zona de rege-
neración y luego el gas de regeneración que contiene oxígeno,
de modo que pueda iniciarse la conversión del CO cataliza-
da moderada y controlada desde el comienzo y se reduzca al
25 mínimo el riesgo de post-combustión. Si tal cantidad de gas
de regeneración que contiene oxígeno se añade a la zona de
regeneración en primer lugar y el promotor se añade en se-
gundo lugar existe el riesgo de que se iniciará la post-
combustión primeramente en lugar de la conversión controla-
da deseada de CO en presencia del promotor y el catalizador
30

1 regenerado. Una primera parte del gas de regeneración que
contiene oxígeno reaccionará luego con el catalizador con-
taminado con coque en la zona de regeneración en condicio-
5 nes de oxidación seleccionadas para separar el coque del ca-
talizador y producir un gas de combustión que contiene CO
y que sea suficiente para causar la combustión del CO a CO₂
en presencia del promotor de oxidación. Las condiciones de
oxidación incluirán, además de la presencia del gas de re-
10 generación que contiene oxígeno descrito anteriormente, tem-
peraturas dentro del intervalo de aproximadamente 590°C a
aproximadamente 790°C y una presión dentro del intervalo
de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 4,5 at-
mósferas manométricas. En tales condiciones la oxidación del
15 coque será esencialmente espontánea. Esencialmente de un mo-
do simultáneo el gas de combustión y una segunda parte del
gas de regeneración que contiene oxígeno estarán en contac-
to con el promotor de oxidación de CO en las condiciones
de oxidación previamente descritas, produciendo con ello
20 una cantidad controlada de calor de reacción exotérmico pa-
ra la operación de la zona de regeneración y disminuyendo
la cantidad de CO en el gas de combustión. La cantidad de
promotor de oxidación añadida a la zona de regeneración pue-
de ser la requerida para obtener ciertos resultados desea-
bles tales como una concentración deseada de CO en el gas
25 de combustión o un grado deseado de regeneración de catali-
zador o una temperatura deseada de catalizador regenerado
o una temperatura deseada de la zona de regeneración. Cuan-
do la cantidad de promotor de oxidación de CO ha de ser aña-
dida para conseguir tal resultado, el promotor será usual-
30 mente añadido en pequeños incrementos y la variable depen-

1 diente deseada -- ya sea la concentración de CO o la con-
centración de carbono residual sobre el catalizador regene-
rado, o bien una temperatura -- se mide y se compara con
5 el resultado deseado para determinar si se necesita otro
incremento del promotor de la oxidación de CO. Específica-
mente, si después de añadir un pequeño incremento de pro-
motor a la zona de regeneración, la concentración medida
de CO en el gas de combustión o la concentración de carbono
residual sobre el catalizador regenerado o la temperatura
10 del catalizador regenerado o una temperatura de la zona de
regeneración, no está dentro de un intervalo predeterminado
para cada uno de ellos, se añadirá un segundo incremento
de promotor y si son necesarios serán añadidos incrementos
adicionales hasta que la variable medida caiga dentro del
15 intervalo predeterminado. Añadiendo el promotor en diver-
sos pequeños incrementos, cada uno durante un período de
tiempo relativamente corto desde unos cuantos minutos a
unas cuantas horas, se permite al refinador controlar y
vigilar de un modo más preciso la operación de la zona de
20 regeneración para conseguir el resultado deseado. Cuando
el promotor se añade en diversos incrementos la cantidad
total de promotor estará dentro de los intervalos previamen-
te descritos. Cuando la variable deseada que ha de ser con-
trolada es una temperatura de fase diluida tal como una tem-
25 peratura del gas de combustión puede añadirse un promotor
de oxidación de CO junto con una cantidad de un gas dilu-
yente para permitir el control de la temperatura por deba-
jo de un nivel predeterminado. El gas diluyente será usual-
mente gas de regeneración que contiene oxígeno. Una vez
30 que la variable medida esté dentro o sea inferior al inter-

1 valo predeterminado para dicha variable entonces se añadirá
el promotor de un modo continuo o intermitente según sea ne-
cesario, para mantener la variable medida dentro del inter-
5 valo predeterminado. Aunque las cantidades de promotor re-
queridas para mantener una variable dentro de un intervalo
predeterminado pueden variar algo de una unidad a otra y se
determina mejor trabajando experimentalmente sobre una uni-
dad particular, los inventores han encontrado que la canti-
10 dad de promotor necesaria sobre una base diaria media para
mantener una variable dentro de un intervalo predeterminado
será equivalente a aproximadamente 0,005 a aproximadamente
10 ppm por ciento en peso del inventario de catalizador cir-
culante sobre una base de metal elemental.

Otras realizaciones del presente invento son mé-
15 todos específicos e independientes de control destinados a
ser empleados después de la puesta en marcha inicial del
proceso de CCF y después de que se haya conseguido una ope-
ración de proceso en estado razonablemente estacionario.
Específicamente, en una realización el presente invento con-
20 siste, en un procedimiento para craquear catalíticamente
una corriente de alimentación hidrocarbonada en el que el
catalizador contaminado con coque y el gas de regeneración
que contiene oxígeno se hacen pasar a una zona de regenera-
ción mantenida en condiciones oxidantes y el coque se oxida
25 para producir un catalizador regenerado y un gas de combus-
tión que contiene CO_2 y CO , un método de controlar la con-
centración de CO en el gas de combustión dentro de un inter-
valo de concentración de CO predeterminado; en otra reali-
zación el presente invento consiste, en tal procedimiento,
30 en un método de controlar la temperatura de la zona de re-

1 generación dentro de un intervalo predeterminado; y, en
otra realización el presente invento, consiste, en tal pro-
cedimiento, en un método de controlar la concentración de
carbono residual sobre el catalizador regenerado dentro de
5 un intervalo predeterminado. Tales métodos de control pueden
emplearse por un refinador independientemente de cada otro.
Por ejemplo, un refinador puede estar interesado principal-
mente en controlar la concentración del CO en el gas de
combustión dentro de un intervalo predeterminado y, si la
10 metalurgia de la zona de regeneración es tal que las tempe-
raturas esperadas no planteen ningún problema, dicho refina-
dor aceptará las temperaturas de la zona de regeneración y
el grado de regeneración que resulten cuando se controle
la concentración de CO. Otro refinador puede estar interesa-
15 do principalmente en las temperaturas de la zona de regene-
ración debido a limitaciones metalúrgicas. En una realiza-
ción del presente invento dicho refinador puede controlar
una temperatura de la zona de regeneración dentro de un in-
tervalo predeterminado y aceptará la concentración de CO
20 en el gas de combustión y el grado de regeneración que re-
sulten de tal control. En cada uno de estos métodos de con-
trol, se hace pasar primeramente un promotor de oxidación
de CO a la zona de regeneración y luego el gas de regenera-
ción que contiene oxígeno se hace pasar a la zona de regene-
25 ración en una cantidad estequiométricamente suficiente pa-
ra convertir al menos unas partes del CO en CO₂. Como se
ha mencionado previamente el orden de adición es importante
con el fin de evitar el riesgo de la post-combustión. Al
menos una parte del CO se convierte luego en condiciones
30 de conversión que incluyen la presencia del promotor de

1 oxidación de CO y catalizador regenerado para producir gas
de combustión que contiene CO₂ y CO. Las condiciones de con-
versión incluirán una temperatura dentro del intervalo de
aproximadamente 590°C a aproximadamente 790°C y una presión
5 dentro del intervalo de aproximadamente la atmosférica a
aproximadamente 4,5 atmósferas manométricas. A continuación,
dependiendo del método de control, el gas de combustión se-
rá analizado para determinar una concentración de CO medi-
da que será comparada con un intervalo de concentración de
10 CO predeterminado o se medirá la temperatura de la zona de
regeneración y se compara con un intervalo de temperatura
de la zona de regeneración predeterminado o el catalizador
regenerado será analizado para determinar una concentración
de carbono residual medida que se comparará con un interva-
15 lo de concentración de carbono residual predeterminado. Des-
pués de ello el promotor será pasado a la zona de regenera-
ción en cantidades para mantener o bien la concentración
del CO o bien una temperatura de la zona de regeneración o
bien una concentración de carbono residual dentro de sus
20 respectivos intervalos predeterminados. La cantidad inicial
de promotor añadida a la zona de regeneración será añadi-
da preferiblemente en pequeños incrementos, como se ha des-
crito previamente, hasta que se consiga el resultado desea-
do. El total de tales incrementos será equivalente a aproxi-
25 madamente 0,1 a aproximadamente 25 ppm en peso del inventa-
rio de catalizador circulante sobre una base de metal ele-
mental y preferiblemente dentro del intervalo de aproximada-
mente 0,1 a aproximadamente 15 ppm por ciento del inventa-
rio de catalizador circulante. La cantidad de promotor ne-
30 cesaria sobre una base diaria media para mantener una varia-

1 ble medida dentro de un intervalo predeterminado será típi-
camente equivalente a aproximadamente 0,005 a aproximadamen-
te 10 ppm en peso del inventario de catalizador circulante
sobre una base de metal elemental.

5 El tipo de catalizador de craqueo utilizado en
los procesos de CCF que emplean el método de este invento
no es crítico y puede ser cualquier tipo del catalizador de
craqueo utilizado o destinado para empleo en los procedi-
mientos de CCF, incluyendo catalizadores amorfos o cataliza-
10 dores cristalinos de aluminosilicato o mezclas de los dos.
De los dos tipos amplios de catalizadores de craqueo, son
preferidos aquellos que comprenden aluminosilicato cristali-
no debido a las producciones de coque reducidas y a los
rendimientos crecientes de productos gaseosos y líquidos
15 que producen en comparación con los obtenidos con los cata-
lizadores amorfos. Puesto que el CO se oxida ahora como com-
bustible además del coque dentro de la zona de regeneración
y al menos una parte del calor de la combustión del CO se
recupera. dentro de la zona de regeneración, el sistema de
20 craqueo del procedimiento de CCF puede ser ahora tan selec-
tivo para los productos más valiosos como lo permitan las
condiciones de operación de la zona de conversión de hidro-
carburos y el catalizador de craqueo. Las condiciones de
operación de la zona de conversión de hidrocarburos se se-
25 leccionarán por consiguiente para el máximo rendimiento de
productos líquidos y gaseosos y típicamente incluirán una
temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 420°C
a aproximadamente 600°C, una presión dentro del intervalo de
aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 3,5 kg/cm²
30 manométricos, una relación de catalizador a aceite de apro-

1 ximadamente 3 a aproximadamente 20 y un tiempo de permanen-
cia de los hidrocarburos en contacto con el catalizador de
aproximadamente 1 a aproximadamente 30 segundos y más pre-
feriblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10
5 segundos. Los materiales de alimentación utilizados en los
procesos de CCF que emplean el método de este invento no ne-
cesitan ser diferentes de los utilizados en los procedimien-
tos que no emplean el método del presente invento y pueden
incluir cualquier material de alimentación hidrocarbonada
10 convencional tal como naftas, gasoils, destilados ligeros y
pesados, aceites residuales y similares.

Los ejemplos siguientes se destinan con fines de
ilustración y las referencias a promotores específicos,
concentraciones de promotores, condiciones de operación o
15 métodos de adición a la zona de regeneración no han de ser
entendidas como limitaciones innecesarias del alcance y es-
píritu de las reivindicaciones que siguen a la presente par-
te descriptiva.

20 EJEMPLO I

Este ejemplo describe ensayos en la zona de rege-
neración de una instalación piloto de un proceso de CCF,
que fueron realizados para establecer la eficacia de añadir
un líquido que contenía bajas concentraciones de promotores
25 particulares a la zona de regeneración de una unidad de
CCF para reducir la concentración de CO en el gas de com-
bustión. Los ensayos se realizaron empleando un recipiente
vertical tubular cuyo extremo superior estaba provisto con
un filtro de acero inoxidable poroso para confinar dentro del
30 recipiente durante la secuencia de operación, la muestra

1 de catalizador que fue cargada en el recipiente y el extremo inferior de dicho recipiente contenía unos medios de entrada para el medio fluidizante (nitrógeno o aire) y unos medios de entrada para el líquido que contiene el promotor.

5 Se tomaron medidas para calentar el recipiente a una temperatura constante y estaba provisto además un equipo cromotográfico para tomar muestras y analizar el gas de combustión del recipiente en cuanto a su contenido de CO, CO₂ y O₂, proporcionando con ello una composición instantánea para caracterizar la reducción en la concentración de CO.

10 Cada ensayo se llevó a cabo con una muestra de 500 gramos de un catalizador de craqueo que contenía zeolita agotado, el cual contenía aproximadamente 0,9% en peso de coque. El coque había sido depositado sobre el catalizador haciendo pasar un material de alimentación de gasoil sobre un catalizador limpiamente regenerado en una zona de reacción de hidrocarburos de una unidad a escala de instalación piloto que trabajaba a un conjunto típico de condiciones de operación dentro de una secuencia predeterminada de etapas de operación.

20 Para el Ensayo 1 no se añadió líquido que contenía promotor al recipiente durante la secuencia de operación; este ensayo se realizó para establecer una base de comparación con los ensayos en los que se empleó el método del presente invento. Una muestra de 500 gramos de catalizador agotado se cargó en el recipiente y se fluidizó con nitrógeno que entraba por el fondo del recipiente mientras que el sistema se calentaba a una temperatura de 593°C. A un tiempo especificado el nitrógeno se reemplazó por aire iniciando con ello la oxidación del coque. El gas de combus-

1 tión procedente del recipiente tenía concentraciones de CO,
según se determinaron por el equipo cromatográfico a diver-
sos momentos después de introducir el aire, tal como se in-
dica en la Tabla 1:

5

TABLA 1

Ensayo 1 en la zona de regeneración de la instalación piloto
Sin promotor de oxidación de CO
Concentraciones de CO en el gas de combustión

10

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>% de CO en el gas de combustión seco</u>	<u>Relación CO₂/CO</u>
1	2,4	3,09
2	3,5	3,00
3	5,0	2,86
15	4	6,0
5	5,7	2,96

20

Como se muestra anteriormente, la relación CO₂/CO
durante el ensayo permanecía dentro de un intervalo bastan-
te estrecho de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,0.

25

El Ensayo 2 se realizó del mismo modo que el
Ensayo 1 excepto que 15 segundos después de que se hubiera
cambiado el nitrógeno de fluidización a aire, y mientras
que se observó que estaba creciendo la concentración de CO,
se inyectó una muestra de 30 cm³ de una solución de ácido
cloroplatínico (H₂PtCl₆) diluída en el recipiente. La solu-
ción se preparó diluyendo ácido cloroplatínico que contenía
aproximadamente 28,6% en peso de Pt con agua destilada para
producir ácido cloroplatínico diluido que contenía 0,1 mg

30

1 de Pt/cm³. Esta cantidad de ácido cloroplatínico es equiva-
 lente a aproximadamente 6,0 ppm en peso de la muestra de ca-
 5 talizador como Pt metálico. De las lecturas cromatográfi-
 cas instantáneas llegó a ser evidente que la concentración
 de CO estaba siendo reducida. A medida que el ensayo conti-
 nuaba el gas de combustión tenía las composiciones siguien-
 tes:

TABLA 2

10 Ensayo 2 en la zona de regeneración de la instalación piloto,
 Acido cloroplatínico diluido (0,1 mg de Pt/cm³)

Concentraciones de CO en el gas de combustión

15	Tiempo (min.)	% de CO en el gas de com- bustión seco	Relación CO ₂ /CO
	1	1,7	9,3
	2	<0,1	>100
	3	<0,1	>100

20 Las concentraciones de monóxido de carbono son
 mucho más reducidas y las relaciones de CO₂/CO son mucho
 más elevadas que las del Ensayo 1 para los mismos inter-
 25 valos de tiempo. Para ensayar como el platino pierde rápi-
 damente eficacia en reducir la concentración de CO, el ca-
 talizador regenerado procedente del Ensayo 2 se empleó pa-
 ra ciclos adicionales en una zona de reacción de hidrocar-
 buros a escala de instalación piloto y luego en una zona
 de regeneración sin adición de promotor. Después de los
 30 tres primeros ciclos adicionales a través de la zona de

1 reacción de hidrocarburos y la zona de regeneración no se
advirtió esencialmente formación de CO a medida que se que-
maba el coque, pero empezando con el cuarto ciclo estaba
5 presente una pequeña cantidad de CO en el gas de combus-
tión aunque la cantidad era considerablemente menor que la
del Ensayo 1 cuando no se empleó promotor.

El mismo método se empleó con una nueva mues-
tra de 500 gramos de catalizador para el Ensayo 3 excepto
que se utilizó una solución más diluida y el líquido que
10 contenía el promotor se añadió al recipiente justo antes
de que el nitrógeno de fluidización se cambiara a aire. En
este ensayo 25 cm^3 de ácido cloroplatínico más diluido,
equivalentes a aproximadamente 0,5 ppm en peso del catali-
zador como Pt metálico, fueron añadidos al recipiente. La
15 solución se preparó diluyendo una parte de la solución que
se empleó para el Ensayo 2 que contenía 0,1 mg de platino/
 cm^3 con agua destilada para producir una solución más di-
luida de ácido cloroplatínico que contenía 0,01 mg de pla-
tino/cc. Las concentraciones de CO en el gas de combustión
20 fueron como sigue:

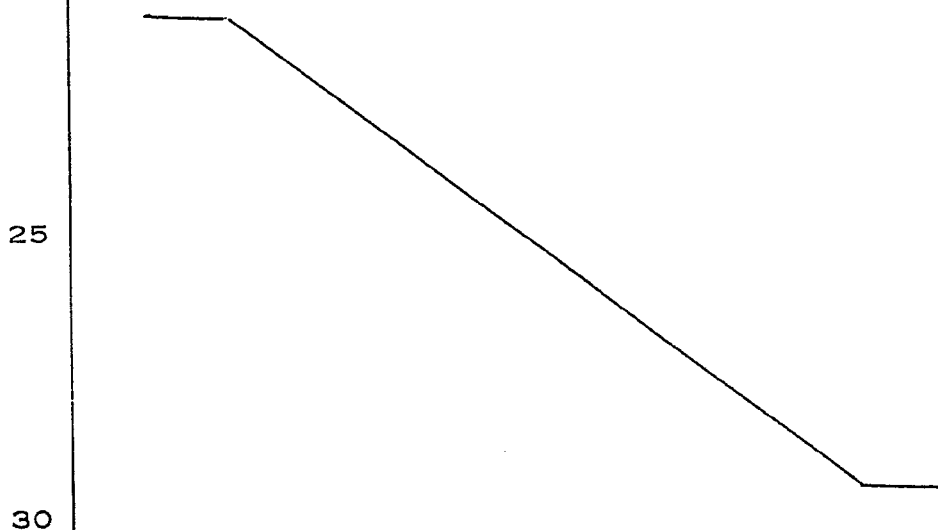


TABLA 3

Ensayo 3 en la zona de regeneración de la instalación piloto,
 Acido cloroplatínico diluido (0,01 mg de Pt/cm³)
 Concentraciones de CO en el gas de combustión

Tiempo (min.)	% de CO en el gas de com- bustión seco	Relación CO ₂ /CO
1	0,6	20,8
2	< 0,1	>100
3	< 0,1	>100

Aunque la cantidad reducida de promotor utilizada en este ensayo parecía producir resultados comparables a los obtenidos con una concentración de promotor más elevada en el Ensayo 2, el catalizador regenerado parecía perder mucho de su eficacia promotora dado que los ciclos subsiguientes mostraron la presencia de algo de CO durante la secuencia de regeneración. Después de tres ciclos parecía que el catalizador producía aproximadamente dos tercios de tanto CO como el que se produjo durante el Ensayo 1 cuando no se añadió promotor.

En el Ensayo 4, 25 cm³ de una solución de ácido cloropaládico en agua que contenían 0,1 mg de Pd/cm³, equivalentes a aproximadamente 5 ppm en peso de muestra de catalizador como paladio metálico, se inyectaron en el recipiente 15 segundos después de que el nitrógeno de fluidización hubiera sido cambiado a aire, iniciando con ello la combustión. Dentro de dos minutos, la concentración de CO en el gas de combustión había descendido a menos de 0,2% en volumen.

1 EJEMPLO II

Este ejemplo describe el comportamiento de una zona de regeneración de un procedimiento de craqueo catalítico fluido comercial poco después de la adición de pequeñas cantidades de un líquido que contiene un promotor de oxidación de CO mediante el método del presente invento sin que se hicieran otros cambios operacionales.

La unidad de CCF particular estaba tratando aproximadamente 124 metros cúbicos/hora de una mezcla de gasoils de vacío y de coquizador y tenía un inventario de catalizador circulante de aproximadamente 54.468 kilogramos de un catalizador que contenía zeolita. La unidad estaba funcionando en las condiciones de operación típicas sin intentar reducir de un modo parcial o esencialmente completo la concentración de CO en el gas de combustión y sin la presencia de un promotor de conversión de CO en la zona de regeneración. Un resumen de algunas de estas condiciones de operación del proceso antes de que se añadiera un promotor a la zona de regeneración se muestra en la Tabla 4 que figura a continuación. Dos litros de una solución de ácido cloroplatínico en agua fueron luego inyectados a presión desde un cilindro en la zona de regeneración durante un período de 2-3 minutos a través de una toma de densidad instrumental situada en la zona de regeneración. La solución de ácido cloroplatínico diluida se preparó diluyendo 61,4 gramos de ácido cloroplatínico concentrado (28,637 % en peso de platino) hasta un volumen de dos litros empleando agua destilada. Pasando esta cantidad de solución en la zona de regeneración, el promotor añadido equivalía a aproximadamente 0,32 ppm en peso de inventario

1 de catalizador circulante como platino metálico. La zona
de regeneración respondía casi inmediatamente a esta adi-
ción; la concentración de CO en el gas de combustión se re-
dujo a aproximadamente la mitad de la que había antes de
5 que se hubiera añadido la solución y la temperatura de la
fase densa de la zona de regeneración ascendió aproxima-
damente 25° por encima de la que existía antes de la adición
de la solución. No se hicieron otros cambios operacionales
en el procedimiento. Un resumen de las condiciones de ope-
10 ración después de esta primera adición de solución se mues-
tra también en la Tabla 4. Varias horas más tarde se ña-
dió a la zona de regeneración del mismo modo que la prime-
ra adición una pequeña cantidad de solución que contenía
promotor equivalente a aproximadamente 0,13 ppm en peso de
15 inventario de catalizador circulante como platino metálico.
Excepto la adición del promotor no se hicieron en el proce-
dimiento otros cambios operacionales. Un resumen de las
condiciones de operación poco después de esta segunda adi-
ción se muestra también en la Tabla 4 siguiente.

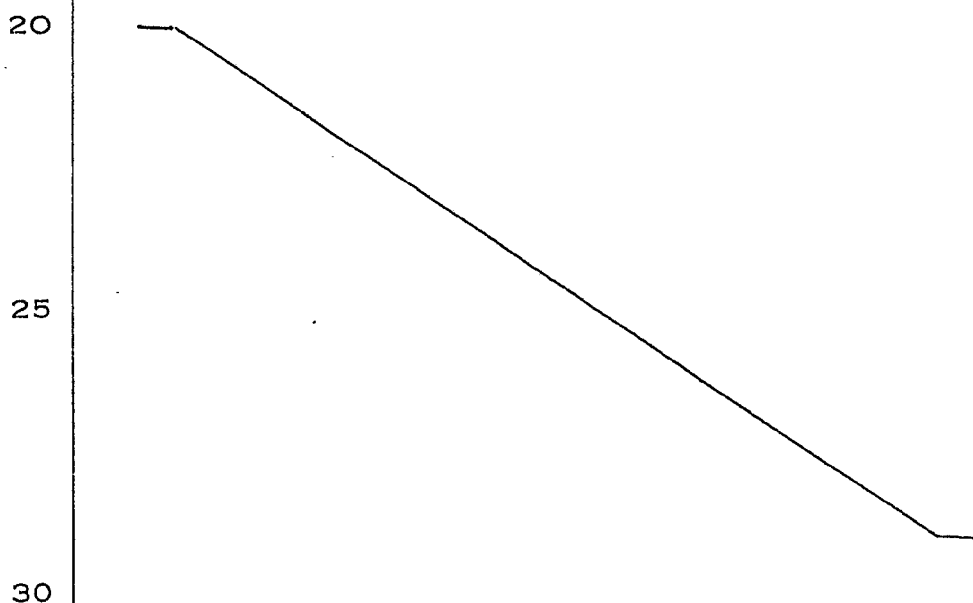


TABLA 4

Respuesta de la zona de regeneración de CCF comercial a la adición de promotor

Condiciones de operación seleccionadas

	Comienzo	Después de la adición de 0,32 ppm en peso de Pt.	Después de la adición de 0,13 ppm en peso de Pt.
5			
	Temperaturas, °C		
10			
15			
20			
25			
30			

1 Como se muestra por los datos de la Tabla 4,
la concentración de CO en el gas de combustión disminuyó
desde 10,5% en volumen antes de la adición de cualquier so-
lución de promotor a 5,9% en volumen después de la adición
5 de la primera cantidad de solución (0,32 ppm en peso de
Pt) a 1,4 % en volumen después de la adición de la segun-
da cantidad de solución (0,13 ppm en peso de Pt). El car-
bono sobre el catalizador regenerado disminuyó desde 0,30%
en peso a 0,16% en peso después de la adición de la prime-
10 ra cantidad de solución y luego a 0,06% en peso después
de la adición de la segunda cantidad de solución, mientras
que la temperatura de la fase densa de la zona de regenera-
ción aumentó desde 655°C a 681°C y a 713°C después de las
adiciones de las cantidades respectivas de solución. Otras
15 temperaturas de la zona de regeneración también aumentaron
pero no tanto como lo hizo la temperatura de la fase den-
sa.

EJEMPLO III

20 Este ejemplo describe el empleo del presente
invento en la misma unidad comercial que la utilizada en
el Ejemplo II e indica las ventajas obtenidas mediante di-
cho empleo. Antes de la adición de las dos cantidades de
solución de promotor, se hizo como se describe en el Ejem-
25 plo II, un ensayo bastante completo, el Ensayo 1, que se
realizó para comparación con los ensayos subsiguientes que
habían de hacerse cuando la solución de promotor va a ser
añadida a la zona de regeneración. Durante el día siguien-
te a la adición de las primeras dos cantidades de solución
30 de promotor se efectuaron del mismo modo previamente des-

1 crito en el Ejemplo II dos cantidades más de solución de
promotor que contenían promotor equivalente respectivamente
a aproximadamente 0,13 y 0,32 ppm de inventario de catali-
zador circulante como platino metálico. Sin embargo, esta
5 vez, el caudal de aire a la zona de regeneración fué aumen-
tado para asegurar oxígeno suficiente para la conversión
esencialmente completa de CO a CO₂. Durante la operación
en estado estacionario, cuando el CO estaba quemándose esen-
cialmente de un modo completo dentro de la zona de regene-
10 ración en presencia de la mezcla del promotor de conver-
sión de CO y el catalizador regenerado, fue luego efectue-
do el Ensayo 2. En el momento del Ensayo 2 la cantidad to-
tal de ácido cloroplatínico diluido que había sido pasada
a la zona de regeneración a la que se había añadido promo-
15 tor de oxidación de CO equivalente a aproximadamente 0,9
ppm en peso de inventario de catalizador circulante como
platino metálico. El Ensayo 2 se llevó a cabo a esencial-
mente el mismo caudal, y las presiones de la zona de rege-
neración y las zonas de reacción de hidrocarburos eran co-
20 mo las del ensayo 1. No se hizo ningún intento antes de co-
menzar el Ensayo 2 en conseguir el mismo nivel de conver-
sión que el obtenido para el Ensayo 1 ni se intentó opti-
mizar el caudal de aire necesitado para conseguir la con-
versión esencialmente completa del CO. Los resultados de
25 los ensayos 1 y 2 se muestran en la Tabla 5.

30

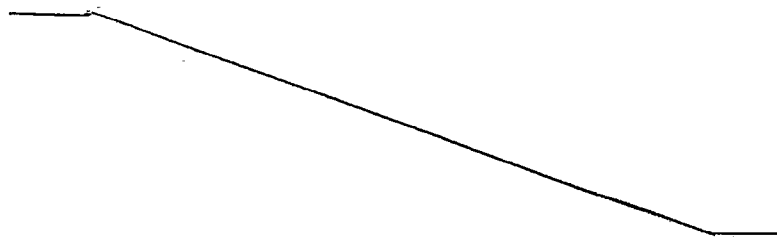


TABLA 5

Operaciones de CCF comparativas antes y después de la adición del promotor de conversión de CO

ENSAYO	1 <u>Antes</u>	2 <u>Después</u>
5 <u>Condiciones de tratamiento</u>		
<u>Zona de reacción de hidrocarburos</u>		
Temperatura, °C	510	505
Temperatura de la alimentación combinada, °C	328	313
<u>Zona de regeneración</u>		
10 Temperatura de la fase densa, °C	656	696
Temperatura de la fase diluida, °C	661	699
Temperatura del gas de combustión, °C	667	710
15 Carbono sobre el catalizador regenerado, % en peso	0,28	0,11
<u>Análisis del gas de combustión, % en volumen</u>		
CO ₂	10,5	14,1
CO	9,6	<0,1
O ₂	0,0	3,5
20 CO ₂ /CO	1,09	>140
<u>Rendimiento de productos</u>		
CO ₂ y más ligeros, % en peso	2,7	2,4
Propileno, % en volumen	8,5	8,2
Propano, % en volumen	2,5	2,5
Isobutano, % en volumen	6,1	5,5
n-butano, % en volumen	1,7	1,6
25 Butenos, % en volumen	9,1	9,2
Gasolina de C ₅ +, % en volumen	57,6	57,4
Aceite de ciclo ligero, % en volumen	20,1	21,2
Aceite de suspensión, % en volumen	3,1	3,8
Coque, % en peso	5,4	4,3
30 Conversión, % en volumen	79,7	78,0

1 Una comparación de los datos de ensayo muestra
una reducción en la concentración de CO del gas de combus-
tión de 10,5% en volumen a < 0,1% en volumen, una reduc-
ción en el carbono sobre el catalizador regenerado de
5 0,28% en peso a 0,11% en peso (indicando una mejor regenera-
ción del catalizador) y un aumento general en las tempera-
turas de la zona de regeneración de aproximadamente 38 a
44°C empleando el método del presente invento. Aunque las
temperaturas de la zona de reacción de hidrocarburos no son
10 exactamente las mismas, la recuperación de una parte del
calor de combustión de CO dentro de la zona de regeneración
en el Ensayo 2 ha permitido una reducción en la temperatura
de alimentación combinada. Aunque la conversión para el En-
sayo 2 fue aproximadamente 1,7% menor que la del Ensayo 1,
15 una comparación de los rendimientos indica que se obtuvo un
craqueo más selectivo a productos más valiosos para el En-
sayo 2 que para el Ensayo 1. La producción de coque para el
ensayo 2 fué 4,3% en peso comparado a 5,4% en peso para el
Ensayo 1 e incluso aunque la conversión fue 1,7% menos para
20 el Ensayo 2 que para el Ensayo 1, la producción de gasolina
para el Ensayo 2 fue 57,4% en volumen comparada con 57,6%
en volumen para el Ensayo 1.

La experiencia subsiguiente en esta misma uni-
dad comercial demostró que la conversión esencialmente com-
25 pleta de CO pudo ser mantenida haciendo pasar a la zona de
regeneración cantidades, sobre una base media diaria, de
solución de promotor que contenía promotor en una cantidad
equivalente a aproximadamente 0,12 ppm en peso del inventa-
rio de catalizador circulante como platino metálico.

30 El análisis del platino de las muestras de ca-

1 talizador de esta unidad comercial indica que una parte
apreciable del promotor se está reteniendo en el cataliza-
dor de craqueo. Como ejemplo, en el momento en el que una
cantidad total de solución de ácido cloroplatínico que con-
5 tiene una cantidad total de promotor equivalente a 75 g
de platino ha sido añadida a esta unidad comercial se reti-
ró una muestra de catalizador en equilibrio de la unidad y
se analizó en cuanto a su concentración de platino. El va-
lor determinado para esta muestra fue 1,0 ppm en peso de
10 platino. Si la totalidad de los 75 gramos del platino que ha-
bían pasado a la unidad se hubieran distribuido igualmente
sobre los 54.468 kilogramos de catalizador podría haberse
esperado una concentración de 1,4 ppm en peso de platino
sobre el catalizador en equilibrio.

15

EJEMPLO IV

Este ejemplo ilustra generalmente el problema
de la inestabilidad química de la solución. Más específica-
mente ilustra la inestabilidad química de una solución de
20 ácido cloroplatínico en una mezcla de agua y un depresor
usual del punto de congelación del agua, el etilenglicol.
El ácido cloroplatínico que contiene 25,46% en peso de pla-
tino se disolvió en una mezcla 1:1 (en peso) de etilenglicol
de calidad técnica y agua destilada así como agua del grifo
25 para obtener dos soluciones que contenían cada una 0,045 %
en peso de platino. Estas dos soluciones se evaluaron en
cuanto a sus características de solubilidad a -29°C y en
cuanto a su estabilidad térmica a 22, 43 y 63°C. Los datos
de la Tabla 6 que figura más adelante muestran que las so-
30 luciones eran fluidas a -29°C, pero que no poseían la esta-

1 bilidad química deseada durante 30 días a 63°C; se formó
 un precipitado de color negro en aproximadamente 11 días
 a 22°C y solamente en 0,7 días a 63°C. El precipitado ne-
 5 gro se separó por centrifugación, se lavó con agua y se ana-
 lizó en cuanto a su contenido de platino. El contenido de
 platino elemental del precipitado negro se encontró que era
 94% y el análisis químico por espectroscopía electrónica
 indicó la presencia de principalmente Pt⁰ con aproximadamen-
 te 5% en PtO. La recuperación del platino del precipitado,
 10 las escamas y la solución transparente fue igual a 100,3%
 del originalmente empleado. Estos datos indican que el pre-
 cipitado negro era platino metálico (Pt⁰) lo que sugiere
 una reducción de Pt⁺⁴ en el ácido cloroplatínico a plati-
 no metálico y la oxidación del etilenglicol. Los productos
 15 de oxidación del etilenglicol no fueron identificados.

TABLA 6

Estabilidad del ácido cloroplatínico en mezcla de etilen-
 glicol y agua

20	Muestra	Tipo de agua	Días para la formación del precipitado			
			-29°C	22°C	43°C	63°C
	1	Destilada	Soluble	~ 11	4	0,7
	2	Del grifo	Soluble	~ 11	0,7	0,7

25 EJEMPLO V

Este ejemplo presenta unos datos de punto de
 congelación y estabilidad química a temperaturas seleccio-
 nadas de -36°C, 22°C, 63°C para diez soluciones de ácido
 cloroplatínico (ACP), en una concentración equivalente a
 30 0,045% en peso de platino, en diversos alcoholes primarios,

1 secundarios, terciarios, puros de calidad para reactivo. Se
seleccionó una temperatura de -36°C para simular la tempe-
ratura más fría que podría encontrarse en el campo; se se-
leccionó 22°C para simular las condiciones de ambiente me-
5 dias y se seleccionó 63°C para simular las condiciones de
almacenamiento medias (en interiores y exteriores). Los días
para que se produjera la aparición de un precipitado negro,
lo más probable de Pt° metálico, se anotaron para cada tem-
peratura. Los datos se recogen resumidamente en la Tabla 7
10 siguiente.

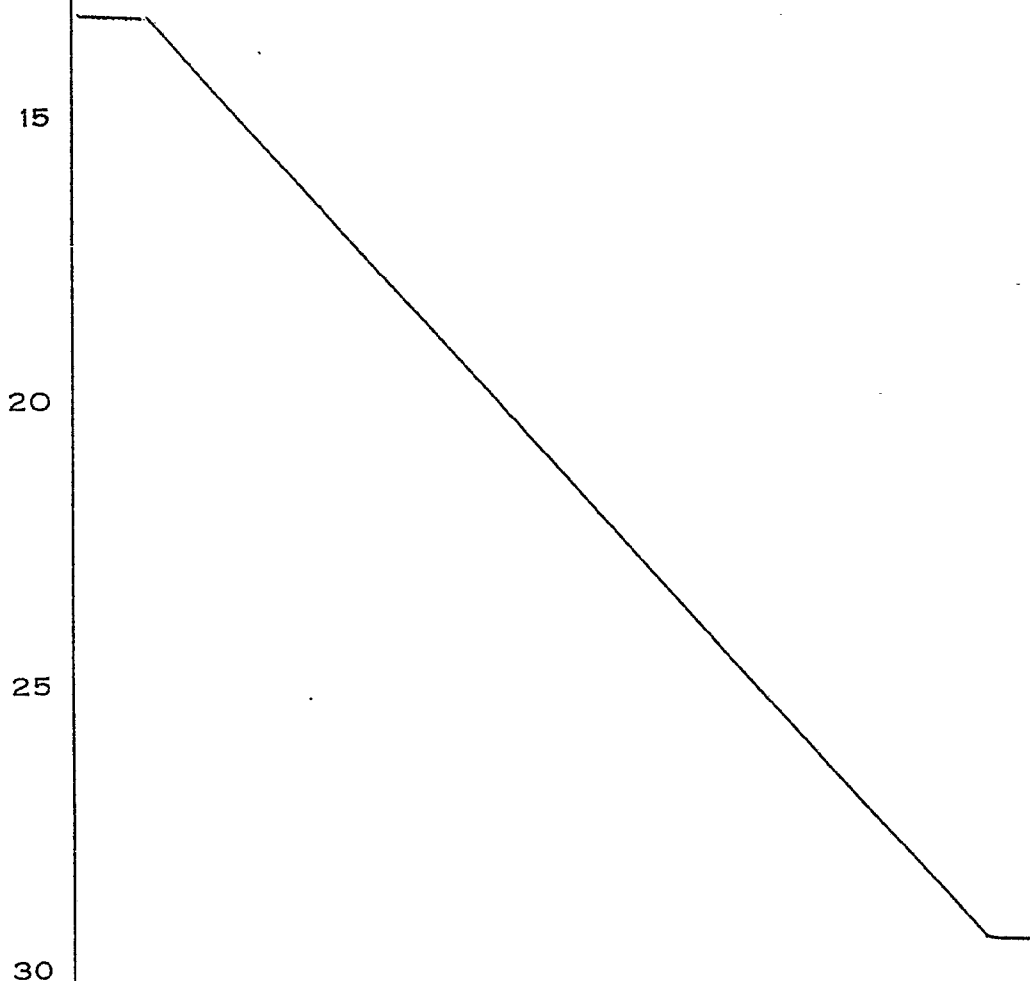


TABLA 7

Estabilidad del ACP⁵ en diversos disolventes a diversas temperaturas

Solución Nº.	Disolvente			Días para la formación del precipitado			
	Tipo	P.F., °C ¹	P.E., °C ¹	P.I. ² , °C ¹	-36°C	22°C	63°C
1	Metanol	-97	65	12	N.D. ⁴	14	0,25
2	Etanol	-112	78	12	Líquido	> 61	44
3	1-Propanol	-127	98	16-29	Líquido	> 61	> 58
4	2-Propanol	-85	83	12-16	N.D.	7	1
5	1-Butanol	-89	117	37 ³	Líquido	> 63	50
6	2-Butanol	-89	100	24	N.D.	56	2
7	2-metil-2-propanol	25	83	11	Sólido	22	13
8	1-Hexanol	-51	157	74	Líquido	> 56	42
9	2-etil-1-hexanol	-70	184	85	> 60	> 60	> 60
10	Etanol 1-butanol (1:1)	-	-	-	N.D.	> 48	> 48

1 Valores de la bibliografía para el punto de fusión (P.F.), punto de ebullición (P.E.) y punto de inflamación (P.I.)

2 Punto de inflamación en copa cerrada Cleveland

3 Determinaciones en copa cerrada Penske-Martens

4 N.D. = no determinado

5 Concentración de ACP en cada solución equivalente a 0,045% en peso de platino.

1 La estabilidad química del ácido cloroplatínico
es mejor para los alcoholes primarios alifáticos saturados
(con la excepción del alcohol metílico) y peor para los al-
coholes secundarios y terciarios alifáticos saturados. Ade-
5 más de ser inadecuados debido a su deficiente estabilidad
química, la solución de ACP-2-metil-2-propanol era sólida
a -36°C . Una clasificación de las soluciones de ACP en di-
versos disolventes en orden de estabilidad química decre-
ciente a 63°C es: 2-etil-1-hexanol (mayor de 60 días); 1-
10 propanol (mayor de 58 días); 1-butanol (50 días); etanol y
1-hexanol (42-44 días); 2-metil-2-propanol (13 días); 2-
propanol y 2-butanol (1-2 días); y metanol (0,25 días).

EJEMPLO VI

15 Este ejemplo describe ensayos de la zona de re-
generación de la instalación piloto que se realizaron para
establecer la eficacia de una solución que contenía ácido
cloroplatínico en 1-butanol para reducir la concentración
de CO en el gas de combustión. Estos ensayos se realizaron
20 empleando el aparato de ensayo descrito en el Ejemplo 1.
Como en el Ejemplo 1 se tomaron medidas para calentar el
aparato a una temperatura constante y estaba provisto un
equipo cromatográfico para tomar muestras y analizar conti-
nuamente el gas de combustión del recipiente en cuanto a
25 CO, CO₂ y O₂. Una huella cromatográfica del CO, CO₂ y O₂
fue registrada proporcionando con ello el análisis instan-
táneo para caracterizar la combustión del CO durante el en-
sayo. Una relación específica del CO₂/CO, denominada la re-
lación de CO₂/CO mínima, fue calculada de las huellas cro-
30 matográficas para cada ensayo, determinando primeramente

1 la concentración máxima de CO para el ensayo (que usualmen-
te ocurría dentro de 2 a 3 minutos después de que se ini-
ciara la combustión), determinando la concentración de CO₂
en el instante de la concentración máxima de CO y calculan-
5 do luego la relación de CO₂/CO para las concentraciones así
determinadas. La relación es denominada la relación de
CO₂/CO mínima debido a que los inventores han observado en
muchos de tales ensayos de regeneración que si se represen-
taran gráficamente las relaciones de CO₂/CO instantáneas
10 frente al tiempo transcurrido para cada ensayo podría gene-
rarse una curva que pasaría a través de una relación de
CO₂/CO mínima que tiene un valor como el calculado por el
método explicado anteriormente. La relación de CO₂/CO míni-
ma ha sido encontrada por los inventores como la que mejor
15 caracteriza el comportamiento de cualquier solución que oc-
tiene un promotor de CO en catalizar la combustión del CO.

Los ensayos fueron efectuados con muestras de
500 gramos de catalizadores de CCF que contenían zeolita en
equilibrio que primeramente habían sido "agotados" haciendo
20 pasar una alimentación de gasoil sobre la muestra de cata-
lizador en equilibrio en una zona de reacción de hidrocar-
buro a escala de instalación piloto que fue hecha trabajar
a un conjunto típico de condiciones con una secuencia pre-
determinada de etapas de operación. Cada muestra de catali-
25 zador agotado contenía aproximadamente 0,9% en peso de co-
que.

Para el Ensayo 1 no se empleó solución que con-
tenía promotor; el ensayo se realizó para establecer una
base de comparación con un ensayo subsiguiente en el que se
30 empleó una solución que contenía un promotor. Una muestra

1 de 500 gramos de catalizador agotado fue cargada en el re-
cipiente y fluidizada con nitrógeno que entraba por el fon-
do del recipiente mientras que el sistema se calentaba a
una temperatura de 593°C. A un tiempo especificado el ni-
5 trógeno fue reemplazado por aire con lo cual se iniciaba
la oxidación del coque. El gas de combustión del recipiente
se analizó en cuanto a CO₂, CO y O₂ mediante el equipo cro-
matográfico y de las huellas en cuanto a CO₂ y CO se calcu-
ló la relación mínima de CO₂/CO. Para establecer alguna me-
10 dida de la reproductividad de los resultados obtenidos por
el método de ensayo, el ensayo se repitió con muestras sepa-
radas de catalizador agotado un total de cuatro veces. Las
relaciones mínimas de CO₂/CO varían de 2,5 a 3,3 como se
muestra en la Tabla 8 que figura más adelante.

15 El Ensayo 2 se realizó del mismo modo que el En-
sayo 1 excepto que justamente antes de que el nitrógeno de
fluidización se cambiara a aire se inyectó una muestra de
25 gramos de una solución de ácido cloroplatínico en 1-buta-
nol en la zona de regeneración. La concentración del ácido
20 cloroplatínico en la muestra era equivalente a 0,008% en
peso de Pt y la cantidad de platino en la muestra era 2 mg
de Pt o 4 ppm en peso de muestra de catalizador de 500 g.
Se obtuvo una relación mínima de CO₂/CO de 52,1 y luego pa-
ra obtener alguna medida del régimen al que la mezcla de
25 partículas de promotor y partículas de catalizador regenera-
do perdían eficacia para reducir la concentración de CO en
el gas de combustión la mezcla fue sometida a más ciclos.
Específicamente, para otro ciclo completo la mezcla fué "ago-
tada" en la zona de reacción de hidrocarburos a escala de
30 instalación piloto que se ha descrito anteriormente y el en-

1 sayo de la zona de regeneración se repitió pero sin la adición de cantidades adicionales de solución de promotor. Al final del séptimo ciclo relación de CO₂/CO mínima para la mezcla era 41,5 indicando que la mezcla había retenido la mayor parte de su actividad de combustión de CO. Los resultados para los ensayos 1 y 2 se resumen en la Tabla 8.

TABLA 8

Ensayos de la zona de regeneración de la instalación piloto con y sin el empleo de una solución de promotor

<u>Ciclo</u>	<u>Relaciones de CO₂/CO mínimas</u>						
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Ensayo 1 (Sin usar solución de promotor)	3,3	-	-	-	-	-	-
	2,5	-	-	-	-	-	-
	3,1	-	-	-	-	-	-
	3,0	-	-	-	-	-	-
Ensayo 2 (25 g de solución de ACP-1-butanol que contenía 0,008 % en peso de Pt.)	52,1	-	-	-	-	-	41,5

Las soluciones de ACP en otros disolventes preferidos se esperan que sigan un comportamiento similar al de la solución de ACP en 1-butanol empleada para este ejemplo.



1

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un método para regenerar un catalizador contaminado con coque con una combustión simultánea cuidadosamente controlada de CO que comprende las operaciones de:


10 (a) introducir catalizador contaminado con coque en una zona de regeneración; (b) añadir un promotor de oxidación de CO a la zona de regeneración independientemente de dicho catalizador contaminado con coque en una cantidad seleccionada para promover la combustión del CO a CO₂; (c) hacer

15 pasar gas de regeneración que contiene oxígeno a la zona de regeneración en una cantidad seleccionada para quemar coque de dicho catalizador contaminado con coque y proporcionar suficiente oxígeno en exceso para conseguir la cantidad deseada de combustión de CO; (d) hacer reaccionar una pri-

20 mera parte del gas de regeneración que contiene oxígeno con el catalizador contaminado con coque en la zona de regeneración en condiciones de oxidación que se seleccionan para separar coque del catalizador contaminado con coque y producir un gas de combustión que contiene CO y que son suficientes para causar la combustión del CO a CO₂ en presencia de

25 dicho promotor de oxidación; y, (e) poner en contacto simultáneamente el gas de combustión y una segunda parte del gas de regeneración que contiene oxígeno con el promotor de oxidación de CO en la zona de regeneración en presencia de ca-

30 talizador regenerado en dichas condiciones de oxidación, con



1 lo cual (i) se produce una cantidad controlada de calor de
reacción exotérmico disponible para la operación de dicha
zona de regeneración y (ii) se disminuye la cantidad de CO
en el gas de combustión.

5 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el
que dicho promotor de oxidación de CO en la etapa (b) se
añade como solución en un disolvente.

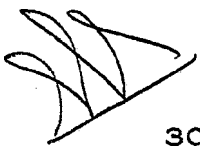
3ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el
que el disolvente comprende agua o un hidrocarburo líquido.

10 4ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el
que el disolvente comprende un alcohol seleccionado de al-
coholes alifáticos primarios saturados que tienen 2 a 8
átomos de carbono por molécula y puntos de congelación de
0°C o inferiores.

15 5ª.- Método según la reivindicación 4ª, en el
que dicho alcohol primario es 1-butanol o 2-etil-1-hexanol.

20 6ª.- Método según cualquiera de las reivindi-
caciones 1ª a 5ª, en el que la cantidad de promotor de oxi-
dación de CO añadida a dicha zona de regeneración se selec-
ciona para producir un gas de combustión que contiene CO
en una cantidad igual a o inferior a una cantidad predeter-
minada.

25 7ª.- Método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1ª a 5ª, en el que la cantidad de promotor de oxida-
ción de CO añadida a dicha zona de regeneración en la eta-
pa (b) se selecciona para liberar una cantidad de calor de
reacción exotérmico suficiente para elevar la temperatura
de combustión media en dicha zona a un nivel eficaz para
producir un catalizador regenerado que contiene carbono re-
sidual en una cantidad menor o igual a un valor predeter-
30




1 minado.

5 8ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la cantidad de promotor de oxidación de CO añadido a dicha zona de regeneración en la operación (b) se selecciona para liberar una cantidad de calor de reacción exotérmico suficiente para elevar la temperatura del catalizador regenerado a un nivel predeterminado.

10 9ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la cantidad de promotor de oxidación de CO añadida a dicha zona de regeneración en la etapa (b) es ajustada a un valor suficiente para asegurar que sustancialmente la totalidad del calor liberado de la combustión exotérmica del monóxido de carbono ocurra en presencia de catalizador regenerado con lo cual se permite el control de la temperatura del gas de combustión por debajo de un nivel predeterminado.

15 10ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la cantidad de promotor de oxidación de CO añadida a dicha zona de regeneración en la etapa (b) se ajusta junto con una cantidad de gas diluyente pasado a dicha zona para permitir el control de la temperatura del efluente de gas de combustión por debajo de un nivel predeterminado.

20 11ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que dicho promotor de oxidación de CO se selecciona del grupo que consiste en metales nobles y sus compuestos.

25 12ª.- Método según la reivindicación 11ª, en el que dicho promotor de oxidación de CO se selecciona del
30 

1 grupo que consiste en platino, paladio y sus compuestos.

13ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 10ª, en el que dicho promotor de oxidación pasado a dicha zona de regeneración en la operación (b) es
5 equivalente a desde 0,1 a 15 ppm en peso del inventario de catalizador circulante sobre una base de metal elemental.

14ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 10ª, en el que la cantidad de gas de regeneración que contiene oxígeno es equivalente a 10-17 kg de aire
10 por kg de coque que entra en la zona de regeneración por unidad de tiempo.

15ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 10ª, en el que dichas condiciones de oxidación en la zona de regeneración incluyen una temperatura de
15 590°C a 790°C y una presión desde la atmosférica a 4,5 atmósferas manométricas.

16ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 10ª, en el que dicha cantidad de promotor añadida a dicha zona de regeneración es equivalente a una base
20 diaria media desde 0,005 a 10 ppm en peso de inventario de catalizador circulante sobre una base de metal elemental.

17ª.- Un método para regenerar un catalizador contaminado con coque.

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

1 Esta Memoria consta de cincuenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 12. MAR 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Pedro



5

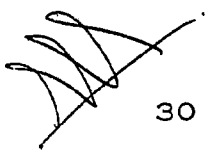
10

15

20

25

GM.



30