

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	⑫ 455.881	
⑭	⑮ FECHA DE PRESENTACION	
	⑯ 12-2-1977	

P.- 65.061  
File: P-8987  
(133)

PATENTE DE INVENCION

⑳ PRIORIDADES:	㉑ FECHA	㉒ PAIS
㉓ NUMERO		
659.308	19-2-76	E.U.A.
683.115	4-5-76	"

⑳ FECHA DE PUBLICIDAD	㉑ CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	㉒ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-----------------------	---------------------------------------	-------------------------------------

㉓ TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO DE CRAQUEO CATALITICO REGENERATIVO CICLICO"

㉔ SOLICITANTE (S)  
MOBIL OIL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América

㉕ INVENTOR (ES)  
Edward Joseph Demmel y Albert B. Schwartz

㉖ TITULAR (ES)

㉗ REPRESENTANTE  
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La presente invención se refiere al craqueo cata-  
lítico de hidrocarburos en ausencia de hidrógeno añadido.  
Se refiere particularmente a un método mejorado para contro-  
lar la combustión de monóxido de carbono en el regenerador  
5 de un aparato de craqueo catalítico, por adición de disminu-  
tas cantidades de un catalizador de oxidación, tal como pla-  
tino, al catalizador de craqueo. En una realización, una co-  
rriente secundaria de catalizador de craqueo se pone en con-  
tacto con una solución de compuesto metálico, controlando  
10 así la combustión de monóxido de carbono en el regenerador  
del aparato de craqueo catalítico.

Un ejemplo típico de craqueo catalítico de hidro-  
carburo en lecho móvil, utilizado en la práctica industrial-  
mente, se conoce como craqueo catalítico Thermoform (COF).  
15 En este procedimiento, el catalizador está en forma de per-  
las o gránulos que tienen un tamaño medio de partícula de  
aproximadamente 0,4 a 6,4 mm, de preferencia aproximadamen-  
te 3,2 mm. Las perlas de catalizador activas, calientes,  
avanzan descendentemente en corriente paralela con un mate-  
20 rial de carga de hidrocarburo, por una zona de reacción de  
craqueo. En esta zona la alimentación de hidrocarburo se  
craquea endotérmicamente a hidrocarburos de menor peso mole-  
cular, mientras se deposita coque sobre el catalizador. En  
el extremo más bajo de la zona de reacción los productos de  
25 hidrocarburos se separan del catalizador coquizado, y se re-  
cuperan. El catalizador coquizado se pasa luego descendente-  
mente a una zona de regeneración, a la que se alimenta aire  
de manera que parte del aire asciende en contracorriente con  
el catalizador coquizado, y parte del aire desciende en co-  
30 rriente paralela con catalizador parcialmente regenerado. Se

1 producen dos gases de chimenea que comprenden óxidos de carbono. El catalizador regenerado se separa del gas de chimenea, y luego se vuelve a elevar, neumática o mecánicamente, a la parte superior de la zona de reacción.

5 El craqueo catalítico fluido de aceites hidrocarbonados es un procedimiento principal de refinería. Las instalaciones construídas se diseñan usualmente para tratar de aproximadamente 795 a 21.465 m<sup>3</sup>/día de alimentación de nueva aportación. La mayoría de las instalaciones son muy grandes, y son capaces de manipular al menos 6360 m<sup>3</sup>/día. La  
10 sección de catalizador de la instalación consiste en una sección de craqueo, donde una alimentación de hidrocarburo pesado se craquea en contacto con catalizador de craqueo fluidizado, y una sección de regeneración donde el catalizador  
15 fluidizado, coquizado en la operación de craqueo, se regenera por combustión con aire. Todas las instalaciones utilizan grandes existencias en circulación de catalizador de craqueo, que circula continuamente entre las secciones de craqueo y regeneración. La magnitud de estas existencias en  
20 circulación, en la mayoría de las instalaciones existentes, está comprendida entre 50 y 600 toneladas.

Aunque el diseño y la construcción de las instalaciones individuales varía, los elementos esenciales, particularmente el flujo de catalizador, están ilustrados en las  
25 Figuras 1 y 2, que muestran una sección de catalizador usual, de una instalación de craqueo catalítico fluido.

La Figura 1 y su elemento en sección que se muestra en la Figura 2 son representativos de la sección de catalizador de una unidad comercial de craqueo catalítico  
30 fluido. Haciendo referencia ahora a la Figura 1, una alimen

1 tación 2 de hidrocarburo, tal como un gas oil que hierve de  
aproximadamente 316°C hasta 538°C, se pasa, tras precalenta  
miento del mismo, a la porción inferior de un elevador 4 pa  
5 ra mezcla con catalizador regenerado caliente, introducido  
por la tubería 6 de toma, provista de una válvula 8 de con-  
trol. Así se forma una suspensión de catalizador en vapores  
de hidrocarburo, a una temperatura de al menos aproximadamen  
te 510°C, pero más usualmente al menos 538°C, en la porción  
inferior del elevador 4, para ascender por él bajo condicio  
10 nes de conversión de hidrocarburo. La suspensión inicialmen  
te formada en el elevador puede ser retenida durante el flu  
jo por el elevador, para que el tiempo de permanencia del  
hidrocarburo esté comprendido entre 1 y 10 segundos.

La suspensión de vapor de hidrocarburo-cataliza-  
15 dor formada en el reactor elevador se pasa ascendentemente  
por el elevador 4 bajo condiciones de conversión de hidro-  
carburo de al menos 482°C, y más usualmente al menos 538°C,  
antes de la descarga a una o más zonas de separación ciclóni-  
ca alrededor de la descarga del elevador, representadas  
20 por el separador 14 ciclónico. Puede haber una pluralidad  
de tales combinaciones de separador ciclónico, comprendien-  
do unos medios primeros y segundos de separación ciclónica  
unidos a o espaciados de la descarga del elevador, para se-  
parar las partículas de catalizador de los vapores de hidro  
25 carburo. Los vapores de hidrocarburo separados se pasan des  
de el separador 14 a una cámara 16 de sobrepresión, para re  
tirarlos de ella por el conducto 18. Estos vapores de hidro  
carburo, junto con el material gasiforme separado por sepa-  
ración de gas, como se define más adelante, se pasan por el  
30 conducto 18 a un equipo de fraccionamiento que no se muestra.

1 El catalizador separado de los vapores de hidrocarburo en  
los medios de separación ciclónica se pasa por tubos de in-  
mersión, representados por el tubo 20 de inmersión, a un le-  
cho fluido denso de catalizador 22 separado, retenido alre-  
5 dedor de una porción superior de la zona 4 de conversión del  
elevador. El lecho 22 de catalizador se mantiene como lecho  
fluido descendente de catalizador, en contracorriente con  
material gasiforme ascendente. El catalizador desciende por  
una zona 24 de separación inmediatamente debajo de él, y en  
10 contracorriente con gas de separación, ascendente, introdu-  
cido en una porción inferior a él, por el conducto 26. En  
la zona de separación se disponen unos deflectores 28 para  
perfeccionar la operación de separación.

El catalizador se mantiene en la zona 24 de sepa-  
15 ración durante un periodo de tiempo suficiente para efectuar  
una desorción a alta temperatura de los compuestos deposita-  
dos de la alimentación, que luego son arrastrados por la ca-  
beza por el gas de separación. El gas de separación, con hi-  
drocarburos desorbidos, pasa por uno o más medios 32 de se-  
20 paración ciclónica donde se separan los finos de cataliza-  
dor arrastrados, y se devuelven al lecho 22 de catalizador  
por el tubo 34 de inmersión. La zona de conversión de hidro-  
carburo, que comprende el elevador 4, puede terminar en una  
porción superior ensanchada del recipiente de recogida de  
25 catalizador, con el dispositivo de descarga de jaula de pá-  
jaro, comúnmente conocido, o se puede fijar una conexión en  
"T" de extremo abierto a la descarga del elevador que no es-  
tá directamente conectada a los medios de separación cicló-  
nica de catalizador. Los medios de separación ciclónica pue-  
den estar separados de la descarga del elevador, de manera  
30

1 que se efectúa una separación inicial de catalizador por  
cambio de velocidad y dirección de la suspensión descarga-  
da, de manera que los vapores menos embarazados con finos  
de catalizador pueden pasar luego por uno o más medios de  
5 separación ciclónica, antes de pasar a una etapa de separa-  
ción de producto. En cualquiera de estas disposiciones, los  
materiales gasiformes que comprenden gas de separación, va-  
pores de hidrocarburo y compuestos de azufre absorbidos, se  
pasan desde los medios de separación ciclónica representa-  
10 dos por el separador 32 a una cámara 16 de sobrepresión, pa-  
ra retirarlos con los productos de hidrocarburo de la opera-  
ción de craqueo por el conducto 18. El material gasiforme  
que comprende vapores de hidrocarburo se pasa por el conduc-  
to 18 a una etapa de fraccionamiento de producto, que no se  
15 muestra. El catalizador separado caliente, a una temperatu-  
ra elevada, se retira de una porción inferior de la zona de  
separación, por el conducto 36, para transferencia a un le-  
cho fluido de catalizador que se está regenerando en una zo-  
na de regeneración de catalizador. Se dispone la válvula 38  
20 de control de flujo en el conducto 36 de catalizador coqui-  
zado.

Este tipo de operación de regeneración de catali-  
zador se denomina tipo remolino de regeneración de cataliza-  
dor, debido al hecho de que el lecho de catalizador tiende  
25 a girar o circular circunferencialmente alrededor del eje  
vertical del recipiente, y este movimiento está favorecido  
por la entrada tangencial de catalizador gastado al lecho  
de catalizador en circulación. Así, el catalizador introdu-  
cido tangencialmente a una temperatura elevada se sigue mez-  
clando con catalizador regenerado caliente, o catalizador  
30

1 que está experimentando regeneración a una temperatura elevada, y se hace que se mueva según una pauta circular o de remolino alrededor del eje vertical del regenerador, a medida que también se mueve descendiendo en general a un embudo

5 40 de retirada de catalizador (a veces llamado la "bañera"), adyacente a la parrilla distribuidora de gas de regeneración. En este ambiente de regeneración de catalizador, se ha hallado que los gases de regeneración que comprenden productos de gas de chimenea, de combustión de material carbonoso, tienden a moverse en general verticalmente hacia arriba, a través del catalizador en circulación que se mueve en general horizontalmente, a unos separadores de ciclón dispuestos por encima del lecho de catalizador en cualquier segmento vertical dado. Como muestra la Figura 2, el catalizador introducido tangencialmente en el regenerador por el conducto 36

10 hace que el catalizador circule en dirección de las agujas del reloj, en esta realización específica. A medida que el lecho de catalizador continúa su movimiento circular, algunas partículas de catalizador descienden desde una porción superior de la masa de partículas de catalizador suspendidas en gas de regeneración, a través de ella, a un embudo 40 de retirada de catalizador, en un segmento del recipiente adyacente al segmento de entrada de catalizador. En la zona 42 de regeneración, que aloja a una masa de partículas 44 de

15 catalizador suspendido, en circulación, en gas de regeneración que contiene oxígeno, ascendente, introducido en la porción inferior de la misma por los medios 46 de conducto de distribución, la densidad de la masa de partículas de catalizador suspendidas se puede variar por el volumen de gas de regeneración usado en cualquier segmento o segmentos dados

20

25

30

1 de la parrilla de distribución. Hablando en términos genera-  
les, la masa suspendida en circulación de partículas 44 de  
catalizador que experimentan regeneración con gas que con-  
tiene oxígeno, para eliminar los depósitos carbonosos por  
5 combustión, estará retenida como una masa suspendida de par-  
tículas de catalizador en remolino, cuya densidad varía en  
la dirección del flujo de catalizador, y por encima de ella  
existirá una fase mucho menos densa de partículas 48 de ca-  
talizador suspendido, hasta una porción superior de la zona  
10 de regeneración. Bajo condiciones cuidadosamente elegidas  
de relativamente baja velocidad del gas de regeneración, se  
puede hacer que exista una línea bastante nítida de demarca-  
ción entre un lecho fluido denso de partículas de cataliza-  
dor suspendidas y una fase suspendida más dispersa (fase di-  
15 luída) de catalizador, por encima de ella. Sin embargo, a  
medida que se aumentan las condiciones de velocidad del gas  
de regeneración hay menos línea de demarcación, y el catali-  
zador suspendido pasa a través de regiones de densidad de  
partículas de catalizador en general menores que aproxima-  
20 damente  $481 \text{ kg/m}^3$ . Se prefiere una densidad inferior del lecho  
de catalizador de al menos  $320 \text{ kg/m}^3$ .

Una parrilla 50 de distribución de gas de regene-  
ración, segmentada, situada en el área inferior de la sec-  
ción recta del recipiente 42 de regeneración, está dispues-  
25 ta como se muestra en la Figura 1 y está adaptada para con-  
trolar el flujo de gas de regeneración que pasa a cualquier  
segmento vertical dado del lecho de catalizador, por encima  
de ella. En esta disposición, se ha hallado que incluso con  
la masa de catalizador en circulación generalmente horizon-  
30 tal, el flujo de gas de regeneración es en general vertical

1 ascendente, a través de la masa de partículas de catalizador,  
de manera que el gas de regeneración introducido en el lecho  
de catalizador por cualquier segmento dado de la parrilla,  
o porción de ella, se puede controlar por aberturas dispues-  
5 tas en la parrilla y el caudal de aire a ellas. Así, los ga-  
ses de combustión que contienen oxígeno, tras contacto con  
el catalizador en la zona de regeneración, son separados de  
las partículas de catalizador arrastradas por los medios ci-  
clónicos dispuestos, y espaciados verticalmente por encima  
10 de ella. Las combinaciones de ciclón representadas diagramá-  
ticamente en la Figura 1 están destinadas a corresponder  
con la representada en la Figura 2. Las partículas de cata-  
lizador separadas de los gases de chimenea que pasan por los  
ciclones se devuelven a la masa de catalizador por debajo de  
15 ellas, por la pluralidad de tubos de inmersión de cataliza-  
dor dispuestos.

Como se ha mencionado antes, el catalizador rege-  
nerado retirado por el embudo 40 se transporta por el tubo  
6 de toma al elevador 4 de conversión de hidrocarburo.

20 El sistema de regeneración que se muestra en las  
Figuras 1 y 2 está usualmente diseñado para producir un gas  
de chimenea que contiene una concentración sustancial de mo-  
nóxido de carbono junto con dióxido de carbono. De hecho,  
una proporción  $CO_2/CO$  típica es aproximadamente 1,2.

25 Como se ha indicado antes, ha habido recientemente  
un marcado aumento en el deseo de reducir las emisiones  
de monóxido de carbono desde el regenerador de un procedi-  
miento de craqueo catalítico sin hidrogenación, reflexivo.  
Las soluciones antes propuestas, de aumentar la temperatura  
30 del regenerador lo suficiente para quemar térmicamente  $CO$ ,

1 o de incorporar cromo o hierro en el catalizador de craqueo  
para soportar la combustión catalítica de CO, no han conse-  
guido una reducción suficiente de las emisiones de CO o bien,  
cuando esta reducción se ha aproximado a la suficiencia, ha  
5 sido a expensas de gran perjuicio al funcionamiento y a la  
distribución de productos en el lado de reacción de craqueo  
de este procedimiento. Además del hecho de que la producción  
aumentada de coque en el lado de craqueo envía a este siste-  
ma, totalmente reflexivo, a un desequilibrio térmico, la  
10 producción aumentada de gas ligero fuerza indebidamente a  
la capacidad de los compresores y la totalidad de la insta-  
lación de gases, es decir, la serie de operaciones de sepa-  
ración en la que la parte  $C_4$  gasiforme del producto se re-  
suelve en sus partes componentes.

15 Por tanto, un objeto importante de la presente in-  
vención es proporcionar unos medios nuevos para reducir las  
emisiones de monóxido de carbono de un procedimiento de cra-  
queo catalítico sin hidrogenación, reflexivo.

Otro objeto de la presente invención es proporcio-  
20 nar un nuevo catalizador para tal procedimiento.

Otro objeto de la presente invención es proporcio-  
nar un procedimiento mejorado para el craqueo catalítico  
fluido de gas oils, en ausencia de hidrógeno añadido.

Según la presente invención se proporciona un pro-  
cedimiento de craqueo catalítico con regeneración, cíclico,  
25 de la clase conocida, en el que el catalizador, habiéndose  
puesto en contacto con alimentación en un reactor bajo con-  
diciones de craqueo, en ausencia de hidrógeno añadido, atra-  
viesa un circuito exterior en el que se incluye un regenera-  
dor y que devuelve el catalizador al reactor en forma rege-  
30

nerada, conteniendo la masa en movimiento de catalizador una concentración de un metal del grupo del platino, o de renio, que es suficiente para catalizar la oxidación de monóxido de carbono en el regenerador, pero insuficiente para aumentar sustancialmente la producción de coque e hidrógeno, en base a la alimentación, bajo dichas condiciones de craqueo, caracterizado por el hecho de que el metal del grupo del platino o el renio, se aplica al catalizador mientras el catalizador está atravesando dicho circuito.

Estará claro por la Figura 1 que en el término "existencias de catalizador en circulación" aquí mencionado se incluye el catalizador del elevador 4, del lecho 22 denso, del lecho denso del separador 24, y del lecho denso del regenerador 44, así como el material catalizador de las tuberías 36 y 6 y el material catalizador suspendido en la fase diluida y ciclones de la sección de reacción y de la sección de regeneración. Las existencias en circulación están por todas partes muy calientes, sustancialmente por encima de aproximadamente  $316^{\circ}\text{C}$ , dado que el regenerador funciona a una temperatura mayor que aproximadamente  $538^{\circ}\text{C}$  y el reactor a más de  $427^{\circ}\text{C}$ .

En el funcionamiento real, debido a que la actividad catalítica de las existencias en circulación de catalizador tiende a disminuir con la edad, se añade catalizador de aportación nuevo que asciende usualmente a aproximadamente uno a dos por ciento de las existencias en circulación, por día, para mantener la actividad óptima del catalizador, con una retirada diaria, más pérdidas, en cantidad aproximadamente igual de existencias en circulación envejecidas. Esta aportación de catalizador se añade usualmente por una

1 tolva y conducto (que no se muestran) al regenerador.

5 El metal del grupo del platino puede ser un componente de todas las partículas de catalizador, o solo de algunas de las partículas de catalizador. En términos de su  
10 concentración en la totalidad del sistema, ha de estar presente en proporción suficientemente grande para que sea capaz de efectuar la reacción de monóxido de carbono con oxígeno a dióxido de carbono, siempre que las condiciones en el regenerador sean por lo demás suficientes para soportar esta  
15 combustión, p.ej. con una temperatura suficientemente alta y suficiente aire. Sin embargo, no ha de estar presente en proporción tan grande que afecte de forma sustancialmente adversa al funcionamiento del lado de craqueo del procedimiento. Este último límite superior del contenido de metal  
20 del grupo del platino es en alguna medida reflejo de la capacidad de diseño del sistema de craqueo, incluyendo sistemas auxiliares e instalaciones de resolución de producto aguas abajo, en comparación con la producción real en funcionamiento. El nivel superior de contenido de metal del  
25 grupo del platino ha de ser menor que el que haría que se excediese esa capacidad de diseño.

Además, como consideración práctica, cada uno de los siete metales del grupo del platino, tal como aquí se define, tiene un grado diferente de eficacia para el uso a  
30 que se destina en este sistema. Por tanto, los límites numéricos superior e inferior de las proporciones de metal son números generales para la totalidad del grupo. No son necesariamente aplicables como intervalo apropiado para cualquier especie dada dentro del género. Así, por ejemplo, un límite superior apropiado para la proporción de metal de la totali

1 dad del género metal del grupo del platino es aproximadamen-  
te 100 partes por millón, basado en la formulación de cata-  
lizador acabado. Aunque está claro que éste es un límite su-  
perior apropiado para el género, también está claro que es-  
5 te valor numérico puede ser muy alto para ciertas especies  
del género, sobre todo platino e iridio, en cuyo caso un lí-  
mite superior preferido se podría fijar mejor en aproximada-  
mente 10 partes por millón, sobre las mismas bases.

También está claro que aunque se puede aplicar un  
10 límite numérico inferior a la proporción de "metal del gru-  
po del platino" usada en este catalizador, este valor se ha  
de considerar también como aplicado al género, y se debe re-  
considerar cuidadosamente en cuanto a cada especie indivi-  
dual. Así, se considera que un límite inferior de aproxima-  
15 damente 0,1 partes por millón de metal del grupo del plati-  
no es apropiado respecto al uso de algunos metales, tal co-  
mo platino, pero este valor puede ser menor que el mínimo  
adecuado para aplicación de otros metales tales como renio,  
por ejemplo.

20 Sin embargo, en cualquier caso, la medida más apro-  
piada de la cantidad de cualquier metal concreto del grupo  
del platino está relacionada exclusivamente con cómo actúa  
en craqueo catalítico sin hidrogenación, endotérmico y re-  
flexivo. Debe haber una cantidad suficiente para soportar  
25 tanta combustión de monóxido de carbono como se desee, con-  
siderando las limitaciones inherentes de cualquier sistema  
dado en funcionamiento, tal como limitaciones de temperatu-  
ra basadas en la metalurgia del equipo, y/o las propensio-  
nes a la producción de coque de una alimentación o programa  
de alimentación concretos.  
30

1           Respecto a esto, es importante observar que en al-  
gunos casos puede ser deseable hacer que sustancialmente to-  
do el carbono quemado en el regenerador se oxide del todo  
hasta dióxido de carbono. En otros casos puede ser deseable  
5           hacer que solo parte del carbono se oxide del todo hasta  
dióxido de carbono, y permitir que alguna cantidad sustan-  
cial solo se oxide parcialmente hasta monóxido de carbono.  
El uso del presente catalizador permite ahora que el refina-  
dor elija la cantidad exacta de calor a generar en el rege-  
10           nerador, en función de una combustión eficaz del monóxido  
de carbono. Ello le permite aumentar la temperatura del re-  
generador quemando algo del monóxido de carbono en él (redu-  
ciendo así el coque residual sobre el catalizador regenera-  
do y aumentando la actividad del catalizador regenerado), y  
15           quemando el resto fuera del regenerador, por ejemplo en una  
caldera de CO regeneradora de vapor de agua.

          Como se ha indicado, el nuevo catalizador de la  
presente invención se puede usar por sí mismo en una opera-  
ción de craqueo catalítico reflexivo, o se puede usar en me-  
20           cla con catalizador de craqueo por lo demás usual. En cual-  
quiera de estos modos, la proporción de metal del grupo del  
platino se puede variar dentro de los límites funcionales  
antes expuestos. Se debe observar que puede ser deseable va-  
riar la proporción de metal del grupo del platino con el  
25           tiempo en funcionamiento, es decir, puede ser deseable modi-  
ficar un sistema de craqueo reflexivo en funcionamiento,  
existente, que esté utilizando un catalizador que no emplee  
metal del grupo del platino, proporcionando catalizador de  
nueva aportación inicial que contiene proporciones relativa-  
mente grandes de metal del grupo del platino, p.ej. aproxima-  
30

1 damente 1 a 50 partes por millón basadas en el catalizador  
total, y añadir luego más cantidades de catalizador de cra-  
queo nuevo de aportación que contiene proporciones en dismi-  
nución de metal del grupo del platino, hasta que el conteni-  
5 do de metal platino activo acumulado en las existencias to-  
tales de catalizador alcance el nivel deseado, p.ej. aproxi-  
madamente 0,05 a 5 partes por millón basadas en las existen-  
cias totales de catalizador.

10 Dado que la cantidad de metal del grupo del plati-  
no empleada es tan pequeña, es extremadamente difícil anali-  
zar la forma del metal sobre el catalizador en el funciona-  
miento, particularmente después de haber estado funcionando  
durante un tiempo y haber experimentado muchos ciclos de  
craqueo y regeneración.

15 El metal se puede aplicar al catalizador de cra-  
queo después de haber formado previamente éste. Se puede in-  
corporar durante la manufactura del catalizador de craqueo.  
Se puede aplicar a un substrato que no es de craqueo, y lue-  
go se incorpora éste en un catalizador de craqueo, quizá  
20 con un aglutinante.

El metal del grupo del platino puede estar presen-  
te en el catalizador de craqueo como metal, óxido, sulfuro,  
haluro, sulfato, carburo, etc. La composición de cataliza-  
dor puede tener, como componente de ella, un substrato o  
aglutinante tal como sílice, alúmina, óxido de zirconio,  
25 óxido de magnesio, arcilla, mezclas de ellos y/o compuestos  
amorfos o cristalinos de ellos entre sí o con otros materia-  
les, tal como óxido de titanio-óxido de zirconio. El compo-  
nente de craqueo puede ser una sílice-alúmina amorfa, una  
arcilla ácida, una zeolita de aluminosilicato cristalino  
30

1 ácido, particularmente una con muy poco contenido de álcali,  
p.ej. sodio, y/u otros materiales conocidos.

Si el metal del grupo del platino se incorpora en  
el componente de craqueo fuera del sistema de craqueo/rege-  
5 neración, tal incorporación se puede hacer por impregnación,  
intercambio de iones, deposición de vapor o de otra forma,  
poniendo en contacto una composición de catalizador de cra-  
queo previamente formada, o uno o más componentes de ella,  
con una solución de un compuesto del metal en una cantidad  
10 apropiada, necesaria para proporcionar la deseada concentra-  
ción diminuta de metal necesaria para la presente invención.

El metal del grupo del platino se puede incorporar durante  
cualquier etapa de la preparación del catalizador, así como  
en el catalizador no acabado. Ejemplos específicos de com-  
15 puestos adecuados de metal del grupo del platino incluyen  
los haluros metálicos, preferiblemente cloruros, nitratos,  
amino-haluros, óxidos, sulfatos, fosfatos y otras sales inor-  
gánicas solubles en agua; también como carboxilatos metáli-  
cos de 1 a 5 átomos de carbono; o como alcoholatos. Entre  
20 los ejemplos específicos se incluyen el cloruro de paladio,  
ácido cloroplatínico, cloruro de pentaamin-rutenio, cloruro  
de osmio, ácido per-rénico, cloruro de dioxobis(etilendiamin)  
rutenio (V), cloruro de rodio, y similares.

El metal del grupo del platino se puede incorpo-  
25 rar en el componente de craqueo cuando este último está con-  
tenido en el sistema de craqueo/regeneración. El metal se  
puede añadir al sistema de craqueo/regeneración endotérmico  
reflexivo como emulsión, suspensión o solución en la alimen-  
tación de aceite, por ejemplo. El metal, es decir, Pt, Pd,  
30 Ru, Ir, Os, Rh o Re, puede estar en cualquiera de gran núme

1 ro de formas metálicas o no metálicas, colectivamente des-  
critas aquí como "descomponibles". Por ejemplo, se incluyen  
como compuestos metálicos descomponibles: suspensiones de  
5 platino coloidal; dispersiones de platino en una base inor-  
gánica tal como alúmina, teniendo tal base un tamaño de par-  
tícula sustancialmente menor, es decir, menor que aproxima-  
damente la mitad del tamaño medio de partícula del cataliza-  
dor, tal como alúmina coloidal; suspensiones de las disper-  
siones antes mencionadas en un vehículo fluido tal como acei-  
10 te combustible, aire o agua; emulsiones de soluciones acu-  
osas de compuestos de platino; y vapores de los compuestos  
metálicos volátiles, en un vehículo adecuado tal como un  
gas inerte. Así, el término "descomponible", tal como aquí  
se usa, abarca todas las formas de metal adecuadas para in-  
15 corporación en y en asociación con el componente de craqueo,  
esté o no esté contenido dicho componente de craqueo dentro  
del sistema de craqueo/regeneración. En general, el compues-  
to metálico descomponible, por contacto con el componente  
de craqueo del sistema de craqueo/regeneración, experimenta  
20 una transformación tal que se forma una asociación íntima  
irreversible con el componente de craqueo, es decir, el com-  
puesto metálico descomponible pierde su identidad y no se  
puede recuperar fácilmente, tal como por medios físicos or-  
dinarios de separación.

25 Los compuestos metálicos descomponibles que se pue-  
den introducir directamente en la unidad, es decir, el sis-  
tema de craqueo/regeneración, incluyen aquéllos mencionados  
antes a título de ejemplo; alternativamente se puede añadir  
un compuesto del metal, soluble en aceite o dispersable en  
30 aceite, en una cantidad adecuada de un material de alimenta-

1 ción de hidrocarburo, tal como un material de carga de gas  
oil, para incorporación en el catalizador a medida que se  
craquea la carga. Tales compuestos incluyen dicetonatos me-  
tálicos, carbonilos, metallocenos, complejos de olefina de 2  
5 a 20 carbonos, complejos de acetileno, complejos de alcohol  
o aril-fosfina, y carboxilatos de 1 a 20 carbonos. Son ejem-  
plos específicos de estos el acetilacetato de platino,  
tris(acetilacetato)-rodio(III), triyodoiridio(III)-tricar-  
bonilo,  $\pi$ -ciclopentadienil-renio(I)-tricarbonilo, rutenoc-  
10 no,  $\pi$ -ciclopentadienilosmio(I)-dicarbonilo dímero, dicloro-  
(etilen)-paladio(II) dímero, ( $\pi$ -ciclopentadienil)(etilen)-  
-rodio(I), difenilacetilen-bis(trifenilfosfino)-platino(0),  
bromoetil-bis(trietilfosfino)-paladio(II), tetraquis(trife-  
nilfosfino)-paladio(0), clorocarbonil-bis(trifenilfosfino)-  
15 -iridio(I), acetato de paladio, y naftenato de paladio.

Entre los materiales de alimentación que se pue-  
den craquear usando los catalizadores de la presente inven-  
ción se incluyen cualesquiera materiales de hidrocarburo  
usuales, tales como naftas, gasoil, destilados ligeros y pe-  
20 sados, aceites residuales y similares.

Hay otras diversas maneras de introducir los com-  
puestos metálicos descomponibles antes descritos en la uni-  
dad, aparte de con la alimentación de aceite. Haciendo refe-  
rencia ahora a la Figura 1, a título de ilustración de una  
25 unidad de craqueo catalítico fluido, el compuesto de metal  
descomponible se puede introducir suspendido en la alimenta-  
ción 46 de aire al regenerador; o con el vapor de agua in-  
troducido en la sección de separación del reactor, por 26;  
o directamente al conducto 36 de transferencia de cataliza-  
30 dor gastado; o al tubo 5 de toma de catalizador regenerado;

1 o en el lecho fluido 22 denso; o en la porción superior de  
la zona 4 de conversión del elevador; o en los medios 32 de  
separación por ciclón; o en el tubo 34 de inmersión; o en  
5 el lecho 44 de catalizador; o en partículas 48 de cataliza-  
dor suspendidas; o en medios de separación tales como tubos  
60, 62, 64 y 66 de inmersión contenidos dentro de la carcasa  
42. La inyección directa al lecho denso del regenerador  
44 es un medio de introducción preferido.

10 Aunque los métodos opcionales para introducir un  
compuesto metálico descomponible se han ilustrado para una  
unidad de CCF (craqueo catalítico fluido), los sistemas de  
lecho móvil proporcionan igualmente numerosas localizacio-  
nes para la inyección. Además, si el regenerador de "remoli-  
no" de la Figura 1 se reemplaza por un elevador-regenerador,  
15 más completamente descrito más adelante, el compuesto metáli-  
co descomponible se puede introducir en el propio elevador,  
en el lecho denso de catalizador regenerado o en el conduc-  
to para recirculación de catalizador regenerado a cataliza-  
dor gastado, así como en otras localizaciones del aparato  
20 equivalentes a las descritas para la Figura 1.

25 Las diminutas cantidades de los catalizadores de  
compuesto metálico usadas en la presente invención afectan  
al procedimiento global de craqueo catalítico en medida di-  
ferente y de manera diferente, respecto a los catalizadores  
anteriores usados por la industria del petróleo en intentos  
para quemar CO en el regenerador. También causan resultados  
diferentes, en comparación con la combustión no catalítica  
de CO. Se sabe que tanto el níquel como el vanadio se deposi-  
tan sobre el catalizador de craqueo procedentes de la alimen-  
tación de hidrocarburo, y se sabe que ambos son catalizadores

1 de la oxidación de monóxido de carbono. Sin embargo, la industria del petróleo considera que esos materiales son venenos del catalizador. Para entender esto se ha de considerar que el objetivo del craqueo catalítico es una producción aumentada de gasolina y otras fracciones destiladas que hierven bajo, del aceite crudo entero.

5 Cuando un componente de catalizador, tal como níquel o vanadio, se considera que es un veneno aunque tenga algo de actividad para conseguir un objetivo deseable, p.ej. catalizar la oxidación de CO, es porque su efecto global es reducir el rendimiento de gasolina de la totalidad del sistema. En el caso del níquel y vanadio, y quizá en menor medida otros metales de transición tales como manganeso y/o cromo, hay un aumento significativo del coque producido en el lado de craqueo de un procedimiento de craqueo catalítico reflexivo, según se ha definido aquí. Esta producción aumentada de coque puede tener como resultado más carbono residual sobre el catalizador regenerado, pese a la combustión catalítica de CO, algo aumentada. Con más carbono residual, el efecto neto de la deposición de esos metales es reducir la actividad catalítica y la selectividad a gasolina del componente de craqueo. Por el contrario, las minúsculas cantidades de los componentes especiales de catalizador de oxidación de CO, de la presente invención, tienen el efecto neto de reducir los niveles de coque de equilibrio sobre el catalizador de craqueo. Estos nuevos catalizadores tienen también el efecto neto de aumentar la selectividad a gasolina.

25 La consideración de la oxidación térmica (no catalítica) de CO muestra que iniciar y mantener la oxidación

30

1 no catalítica de CO requiere y produce temperaturas mucho  
mayores que en presencia de un catalizador. Parecería que el  
catalizador de craqueo de zeolita pudiera verse afectado ad-  
versamente por exposición a altas temperaturas, tales como  
5 las que se encuentran en la combustión térmica (no catalíti-  
ca) de CO. Por tanto, el efecto neto de la combustión no ca-  
talítica de CO en el regenerador de un sistema de craqueo  
sin hidrogenación, reflexivo, puede ser disminuir la produc-  
ción de gasolina.

10 En el craqueo usual de hidrocarburos catalítico  
endotérmico sin hidrogenación, reflexivo, acoplado con rápi-  
da regeneración cíclica (combustión de coque) del cataliza-  
dor, el regenerador funciona en uno de varios modos genera-  
les. En el tipo de operaciones CCF un esquema de regenera-  
15 dor, ejemplificado por la Figura 1, utiliza un lecho fluidi-  
zado denso de catalizador en el que se introduce catalizador  
coquizado, enfriado, procedente de la zona de reacción de  
craqueo, y del que se toma catalizador regenerado, calenta-  
do, para transferencia al punto de entrada de alimentación  
20 del lado de craqueo de la zona de reacción. Es usual que la  
temperatura de la fase diluida en tales regeneradores sea  
más alta, a veces tanto como 38°C o más, que la temperatura  
del lecho denso. El gas de chimenea puede estar a una tempe-  
ratura aún mayor. Una marcada ventaja de usar un cataliza-  
25 dor modificado con metal del grupo del platino, según la in-  
vención, en combinación con aumento de la entrada de oxígeno  
a la zona de regeneración, es que tiende a hacer que el  
monóxido de carbono se queme en la fase densa en vez de en  
la fase diluida, reduciendo así la diferencia de temperatu-  
30 ra ( $\Delta T$ ) entre las dos fases. La temperatura de la fase di-

1 luída se puede reducir marcadamente, mientras que la tempe-  
ratura de la fase densa solo aumenta moderadamente. Esto  
permite que el calor adicional generado por combustión del  
CO se invierta en mayor medida en el catalizador que se de-  
5 vuelve a la zona de craqueo.

Existen hoy en el mercado nuevos diseños de unida-  
des CCF que trabajan con catalizadores usuales y la conver-  
sión de CO se consigue térmicamente en vez de catalíticamen-  
te. Sin embargo, hay muchos problemas en el funcionamiento  
10 real de estas unidades. Estos problemas se pueden eliminar  
por uso del catalizador de la presente invención. Con cata-  
lizadores que contienen concentraciones adecuadamente bajas,  
usualmente bien por debajo de 10 ppm totales, de uno o más  
metales elegidos entre Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os y Re, se hacen  
15 evidentes varias ventajas en el funcionamiento de estas uni-  
dades. Los valores de  $\Delta T$  disminuyen; es decir, la tempera-  
tura del lecho denso aumenta y hay una acusada disminución  
de la temperatura de la fase diluída, ciclón y gas efluente.  
Así, el lecho denso retiene más calor de procedimiento para  
20 uso en el reactor. Con la temperatura aumentada del lecho  
denso se requiere un caudal menor de circulación de catali-  
zador para suministrar la misma cantidad de calor al reac-  
tor. La circulación reducida de catalizador da como resulta-  
do menos rozamiento y menos emisiones de partículas con el  
25 gas de regeneración efluente, y también puede reducir los  
requisitos de nueva aportación de catalizador para mantener  
una actividad dada. Con la mayor temperatura del lecho den-  
so, se reduce el carbono residual sobre el catalizador que  
vuelve al reactor. Se ha establecido que menos carbono resi-  
30 dual dará como resultado una actividad efectiva mayor del

1 catalizador. El menor caudal de circulación de catalizador  
y el coque residual menor mejorarán la selectividad, parti-  
cularmente disminuyendo el rendimiento de coque basado en  
la carga, y un correspondiente aumento de productos recupe-  
5 rables. Con el catalizador de la presente invención es inne-  
cesaria la inyección de vapor de agua para disminuir las  
temperaturas del ciclón. La inyección de aceite de antorcha  
para aumentar la temperatura del lecho denso, para sostener  
la conversión térmica de CO, es también innecesaria. Aparte  
10 del coste del vapor de agua y aceite de antorcha, ambos de  
estos dos controles aceleran la desactivación del cataliza-  
dor y hacen al procedimiento más difícil de controlar. Otra  
ventaja del caudal disminuido de circulación de catalizador  
es menos erosión de los elementos internos del sistema. Aun-  
15 que el precalentamiento de la alimentación a la unidad de  
craqueo también puede efectuar o permitir una reducción del  
caudal de circulación de catalizador, la eficacia de la  
transferencia de energía en forma de calor al reactor es ma-  
yor cuando el calor se genera directamente en el lecho de  
20 catalizador.

En algunas unidades de craqueo de fluido, así co-  
mo en unidades de lecho móvil, se deposita sobre el catali-  
zador durante el ciclo de craqueo una cantidad de coque in-  
suficiente para generar suficiente calor cuando el coque se  
25 quema en el regenerador. En tales casos, la temperatura en  
el regenerador es demasiado baja para reducir eficazmente  
el carbono residual hasta un nivel deseable (p.ej. por deba-  
jo de 0,2% en peso de C). Además, en estas unidades no se  
pueden usar catalizadores de craqueo nuevos de mayor selec-  
30 tividad, que producen más productos líquidos de alto valor

1 a expensas del coque, ya que serían aún más difíciles de re-  
generar. Con el catalizador de la presente invención se ge-  
nera suficiente calor adicional, por oxidación de monóxido  
de carbono, para aprovechar cualquiera de tales selectivida-  
5 des perfeccionadas.

Otro tipo de sistema de regeneración de CCF utili-  
za un lecho fluidizado denso inferior de catalizador, al  
que se añade catalizador coquizado enfriado desde la zona  
de craqueo, y una fase superior dispersada o diluída en la  
10 que se proyecta todo el catalizador procedente de la fase  
densa. Algo del catalizador regenerado caliente procedente  
de la fase superior diluída se puede recircular al lecho  
denso inferior, para mantener la temperatura del lecho den-  
so lo bastante caliente para al menos iniciar la combustión  
15 del coque. En esta configuración sustancialmente todo el ca-  
talizador regenerado devuelto a la zona de craqueo se toma  
de la fase superior dispersa, y no viene sustancialmente na-  
da directamente del lecho denso inferior. El uso de un cata-  
lizador de craqueo modificado con metal del grupo del plati-  
20 no, junto con suficiente alimentación de oxígeno al regene-  
rador para soportar la combustión del monóxido de carbono,  
da como resultado un aumento de la temperatura del lecho den-  
so, disminución del nivel de coque residual sobre el catali-  
zador en el lecho denso, y disminución, o quizá incluso eli-  
25 minación, de la necesidad de recirculación de catalizador  
caliente desde la fase diluída superior a la fase densa in-  
ferior.

En el craqueo catalítico reflexivo en lecho móvil  
ejemplificado por el CCF antes mencionado, el catalizador  
coquizado se transfiere de una zona de craqueo a una zona  
30

1 de regeneración que a veces se llama horno. El propio horno  
tiene una zona superior y una zona inferior. Se alimenta gas  
que contiene oxígeno, preferiblemente aire, entre las zonas,  
mientras el catalizador coquizado se alimenta a la más supe  
5 rior de las dos zonas. El aire pasa en contracorriente con  
el catalizador coquizado de la zona superior, quemando algo  
del coque y creando un gas de chimenea que comprende óxidos  
de carbono, incluyendo cantidades sustanciales de monóxido  
de carbono. El catalizador parcialmente descoquizado proce-  
10 dente de la zona superior pasa ahora en corriente paralela  
con una porción del aire de alimentación a la zona inferior,  
donde se queman más depósitos de coque, creando un gas de  
chimenea que comprende óxidos de carbono. Cuando se usa un  
catalizador que incorpora un metal del grupo del platino,  
15 como aquí se ha expuesto, y se introduce en el horno el oxí-  
geno suficiente, se observan pequeños cambios de la propor-  
ción dióxido de carbono a monóxido de carbono en el gas de  
chimenea procedente de la zona superior, de regeneración en  
contracorriente. Sin embargo, bajo esas mismas condiciones  
20 se observa que el gas de chimenea procedente de la zona in-  
ferior, de regeneración en corrientes paralelas, no retiene  
sustancialmente nada de monóxido de carbono, habiendo sido  
oxidado sustancialmente todo a dióxido de carbono. El cata-  
lizador regenerado que sale del horno está sustancialmente  
25 más caliente que sin la presente modificación con metal del  
grupo del platino, y el gas de chimenea total, que es un  
compuesto de los gases de chimenea de la zona superior e in-  
ferior del horno, puede tener algo menos de monóxido de car-  
bono.

30 Según una característica de la presente invención,

1 se puede incorporar un metal del grupo del platino en el ca-  
talizador de craqueo durante la manufactura del mismo. En  
la alternativa, un compuesto descomponible de un metal del  
5 grupo del platino se puede poner en contacto con el catali-  
zador de craqueo durante su uso en un procedimiento de cra-  
queo reflexivo. Por ejemplo, en un procedimiento de CCT, se  
puede aplicar un compuesto descomponible de un metal del  
grupo del platino directamente a catalizador de craqueo co-  
quizado, entre la zona de reacción de craqueo y la zona de  
10 horno de regeneración. Este tipo de funcionamiento, junto  
con la introducción de suficiente aire, hará que al menos  
algo del monóxido de carbono generado por combustión del co-  
que en la zona superior, de regeneración en contracorriente  
se quemará a dióxido de carbono, al menos reduciendo así el  
15 contenido de monóxido de carbono en el gas de chimenea pro-  
cedente de la zona superior de regeneración. Respecto a es-  
to, se debe entender que hay una sustancial competencia,  
particularmente en la zona de regeneración superior, entre  
el coque y el monóxido de carbono por el oxígeno disponible.  
20 Por tanto, en la zona superior, donde prevalecen unas tempe-  
raturas relativamente bajas y altos niveles de coque, es di-  
fícil quemar CO con algún grado de eficacia.

Otro aspecto de la presente invención que tiende  
a permitir que se aumente la utilidad del catalizador de  
25 craqueo de la presente, modificado por adición de diminutas  
cantidades de metal del grupo del platino, particularmente  
en craqueo del tipo de lecho móvil, es recircular alguna pe-  
queña cantidad de catalizador regenerado, desde la salida  
del horno a la entrada del horno. Las proporciones de recir-  
culación pueden ser de hasta aproximadamente 10 por ciento  
30

1 en peso, o quizá aún más. Es apropiado mantener esta recir-  
culación en un mínimo, ya que aumenta las existencias nece-  
sarias de catalizador. Sin embargo, es ventajosa, ya que tie-  
ne como resultado un catalizador regenerado más caliente y  
5 más limpio, y menos monóxido de carbono en el gas de chime-  
nea.

Otro aspecto de la presente invención, junto con  
sistemas de craqueo en lecho móvil, p.ej. CCT, que utilizan  
catalizador de craqueo modificado con metal del grupo del  
10 platino, implica un cambio en el esquema usual de expulsión  
del gas de chimenea a atmósfera. En el funcionamiento usual  
el gas de chimenea procedente del horno inferior se mezcla  
con el gas de chimenea procedente del horno superior, y la  
mezcla se expulsa a atmósfera. Según este aspecto de la pre-  
15 sente invención, el gas de chimenea procedente del horno su-  
perior, que contiene cantidades sustanciales de monóxido de  
carbono, se introduce en la zona inferior de regeneración  
del horno junto con la alimentación de aire a ella. Esto  
permite que el gas de chimenea superior, cargado de monóxi-  
do de carbono, entre en contacto con catalizador que contie-  
20 ne metal del grupo del platino, parcial y totalmente regene-  
rado, y exceso de aire, y por tanto permite y fomenta que  
el monóxido de carbono se quemé a dióxido de carbono en ma-  
yor medida que lo que ha sido posible antes de ahora.

25 En los sistemas de craqueo catalítico en lecho mó-  
vil es usual hacer funcionar la totalidad del ciclo de cra-  
queo, seguido por regeneración con un flujo descendente con-  
tinuo de catalizador, y luego elevar neumática o mecánicamen-  
te el catalizador regenerado desde el fondo del horno rege-  
nerador a la parte superior del reactor de craqueo. Algunos  
30

1 refinadores usan aire en el elevador neumático, y algunos  
usan una combinación de vapor de agua y gas de chimenea. Por  
incorporación de diminutas cantidades de metal del grupo del  
platino en el catalizador de craqueo se presenta la oportuni-  
5 dad de reducir sustancialmente, o quizá incluso eliminar, el  
monóxido de carbono del gas de chimenea. Según este aspecto  
de la presente invención, el catalizador regenerado calien-  
te se eleva lo más lentamente que sea práctico, con una mez-  
cla de gas de chimenea y aire. El metal del grupo del plati-  
10 no sobre el catalizador de craqueo regenerado caliente cata-  
lizará la combustión de monóxido de carbono en la tubería  
de elevación. Esto no solo purificará el gas de chimenea ex-  
pulsado a atmósfera, sino que también calentará más el cata-  
lizador regenerado, de manera que le permita catalizar más  
15 eficazmente las reacciones de craqueo de hidrocarburo.

Los aceites alimentados a este procedimiento son  
principalmente los destilados de petróleo comúnmente conoci-  
dos como gasoils, que hierven en el intervalo de temperatu-  
ra de aproximadamente 343°C a 538°C, suplementados a veces  
20 por gasoil de coquería, cabezas de torre de vacío, etc. Es-  
tos aceites están por lo general sustancialmente exentos de  
contaminantes metálicos.

El material de carga, término que aquí se usa pa-  
ra hacer referencia a la alimentación de nueva aportación  
total constituida por uno o más aceites, se craquea en la  
25 sección de reacción, en una zona de reacción mantenida a una  
temperatura de aproximadamente 427°C a 649°C, presión de  
aproximadamente 1 a 5 atmósferas, y con un tiempo usual de  
permanencia del aceite de aproximadamente uno a diez segun-  
dos, en un diseño moderno de elevador con corto tiempo de  
30

1 contacto. El tiempo de permanencia del catalizador es de  
aproximadamente uno a quince segundos.

Debido a que el material de carga contiene canti-  
dades de traza de metal, principalmente níquel y vanadio,  
5 las existencias de catalizador en circulación acumulan estos  
metales hasta que se alcanza un equilibrio entre los meta-  
les eliminados de las existencias por retirada de cataliza-  
dor y pérdidas, y la cantidad introducida con alimentación  
nueva. Es común hacer referencia a existencias de cataliza-  
10 dor en circulación que han estado en uso durante algún tiem-  
po, y han adquirido un complemento normal de níquel y vanadio,  
como "catalizador en equilibrio". El catalizador en  
equilibrio está caracterizado usualmente por un contenido  
de metales comprendido entre aproximadamente 200 y aproxima-  
15 damente 600 ppm de equivalentes en níquel de metal, que se  
define como:

$$\text{ppm de equivalente en níquel} = \text{ppm de níquel} + 0,25 \\ \text{ppm de vanadio}$$

Como se ha mencionado, una realización preferida  
20 de la invención comprende tomar una corriente secundaria de  
las existencias en circulación de catalizador de craqueo, e  
impregnarla en una zona de contacto con una solución de un  
compuesto de dicho metal activador de combustión, disuelto  
en un disolvente que hierva por encima de aproximadamente  
25 60°C pero por debajo de 316°C, el cual contacto efectúa la  
deposición del compuesto metálico sobre el catalizador. An-  
tes de o durante el contacto, la corriente secundaria se en-  
fría hasta una temperatura menor que aproximadamente 316°C.  
Luego se devuelve la corriente secundaria a las existencias  
30 de catalizador en circulación. La corriente secundaria se

1 puede originar en diferentes partes de la sección de catali-  
zador. Sin embargo, se prefiere tomarla de la sección de  
reacción o del conducto de catalizador coquizado, para pro-  
porcionar una corriente secundaria de catalizador coquizado.  
5 También se prefiere que al menos algo del contacto se efec-  
túe alrededor o por encima del punto de ebullición del di-  
solvente, como se describe más adelante.

Para proporcionar un contacto íntimo, con la con-  
siguiente deposición de o impregnación con compuesto metáli-  
10 co promotor de combustión, se prefiere que el catalizador  
esté fluidizado en la zona de contacto durante el período  
de contacto. Disolventes útiles incluyen el agua y compues-  
tos orgánicos líquidos con las especificaciones de ebullición  
descritas.

15 Se ha descubierto que según esta realización de  
la invención la eficacia del metal promotor de combustión  
para activar la combustión de monóxido de carbono está re-  
forzada, y se evita la posible pérdida de una porción del  
metal activador, o deposición de algo de ese metal en sitio  
20 distinto que sobre el catalizador. Aunque la eficacia de un  
metal concreto puede depender de la manera concreta en que  
se introduce en el catalizador, en la Figura 3 se da una in-  
dicación de la eficacia relativa obtenida con una serie de  
catalizadores de craqueo que contienen los diferentes acti-  
vadores metálicos de combustión depositados de manera usual  
25 durante la preparación de estos catalizadores. Para los fi-  
nes de la presente invención se prefiere usar platino.

Los compuestos metálicos útiles en la presente in-  
vención incluyen los haluros metálicos, preferiblemente clo-  
ruros, nitratos, amino haluros, óxidos sulfatos, fosfatos y  
30

1 otras sales inorgánicas solubles en agua; también, los carboxilatos metálicos de 1 a 5 átomos de carbono; o los alcoholatos. Ejemplos específicos incluyen el cloruro de paladio, ácido cloroplatínico, dicloruro de tetraamin-platino(II),  
5 cloruro de pentaamin-rutenio, cloruro de osmio, ácido per-rénico, cloruro de dioxobis(etilendiamin)renio(V), cloruro de rodio, y similares. También se pueden usar compuestos orgánicos metálicos o compuestos organometálicos de los metales descritos, incluyendo dicetonatos metálicos, carbonilos, metallocenos, complejos de olefina de 2 a 20 carbonos, complejos de acetileno, complejos de alcohol o aril fosfina, y carboxilatos de 1 a 20 carbonos. Son ejemplos específicos de estos el acetilacetato de platino, tris(acetilacetato)-rodio(III), triyodoiridio(III)-tricarbonilo,  $\pi$ -ciclopentadienilrenio(I)-tricarbonilo, rutenoceno,  $\pi$ -ciclopentadienilosmio(I)-dicarbonilo dímero, dicloro(etileno)-paladio(II) dímero, ( $\pi$ -ciclopentadienil)(etileno)-rodio(I), difenilacetilen-bis(trifenilfosfino)-platino(0), bromometil-bis(trifenilfosfino)-paladio(II), tetraquis(trifenilfosfino)-paladio(0), clorocarbonil-bis(trifenilfosfino)-iridio(I), acetato de paladio, y naftenato de paladio.

Una característica de la presente invención es que se pueden usar compuestos metálicos relativamente simples y baratos, tales como ácido cloroplatínico o dicloruro de tetraamin-platino.

Entre los disolventes útiles en el procedimiento de la presente invención se incluyen el agua, disolventes orgánicos polares e hidrocarburos líquidos, y en general cualesquiera fluidos orgánicos o inorgánicos que sean disolventes del compuesto metálico elegido. Ejemplos representati-

1 vos de disolventes orgánicos incluyen alcoholes tales como  
metanol, etanol, isopropanol, terc-butanol, 2-etil-hexanol,  
octanol, glicerina y etilenglicol; ésteres tales como aceta  
5 to de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo; éteres ta  
les como dietilenglicol, éter diisopropílico, éter di-n-bu-  
tílico, cellosolve, metilcellosolve, butilcellosolve; hidro  
carburos tales como octano, nonano, decano, dodecano, hexa-  
decano, benceno, tolueno, xileno, cumeno; y mezclas de ellos.

Se pueden usar ventajosamente mezclas de disolven  
10 tes, como se describirá más adelante en más detalle. Tales  
mezclas incluyen, por ejemplo, agua y etilenglicol, benceno  
y cumeno, y alcohol butílico terciario y agua. Tales mezclas  
se citan sólo a título de ilustración, y no se han de consi-  
derar como limitativas.

15 Los disolventes preferidos, o mezclas de ellos,  
útiles en la presente invención son aquéllos que hierven por  
encima de aproximadamente 60°C, pero por debajo de 316°C, a  
la presión de la zona de contacto.

Se cree esencial para el fin de la presente inven  
20 ción enfriar la corriente secundaria de existencias en cir-  
culación de catalizador de craqueo, que está a una tempera-  
tura sustancialmente mayor que 316°C, y enfriarla hasta una  
temperatura menor que 316°C. Aunque no se desea limitarse a  
consideraciones teóricas, se cree que el método de la pre-  
25 sente invención es eficaz, al menos en parte, porque evita  
la descomposición prematura del compuesto metálico activador  
de la combustión, es decir, la descomposición del compuesto  
antes de que haya tenido una oportunidad adecuada para en-  
trar en contacto con el catalizador y conseguir una distri-  
30 bución óptima sobre la superficie del mismo. Por tanto, se

1 entenderá que la temperatura precisa para poner en contacto  
la solución de metal activador de la combustión y la corriente  
2 secundaria de catalizador de craqueo, para conseguir la  
máxima eficacia del metal activador, puede variar dependien  
5 do de la estabilidad térmica del propio compuesto metálico  
y la elección de disolvente, y en algunos casos quizá la na-  
turaleza del propio catalizador de craqueo. Se ha observado  
una eficacia desusada, por ejemplo, como se ilustra más ade  
lante, con dicloruro de tetraamin-platino usando agua como  
10 disolvente, alrededor o por encima de 135°C, que es aproxi-  
madamente el punto de ebullición del agua bajo la presión de  
la zona de contacto, de aproximadamente 2,1 kg/cm<sup>2</sup> mancm.  
En general, se prefiere efectuar la etapa de puesta en con-  
tacto bajo condiciones tales que al menos una porción del  
15 disolvente humedezca al catalizador.

Antes de la etapa de contacto, la corriente secun  
20 daria de catalizador de craqueo se puede enfriar indirecta-  
mente mediante un enfriador que emplea aire u otro fluido  
de transmisión de calor para eliminar calor a través de una  
barrera mecánica, tal como la pared de una tubería. También  
se puede enfriar directamente por contacto con un gas iner-  
te, o agua, inyectado en la corriente. Se pueden usar combi  
naciones de enfriamiento directo o indirecto.

Los expertos en la técnica reconocerán que al me-  
25 nos algo de enfriamiento directo tendrá lugar necesariamen-  
te por contacto de la corriente secundaria de catalizador  
de craqueo con la solución de compuesto de metal activador  
de la combustión, siendo este enfriamiento resultado de la  
evaporación de disolvente. Así, se puede conseguir una por-  
ción sustancial, si no todo, del enfriamiento deseado simple  
30

1 mente diluyendo la solución de compuesto metálico activador con un exceso sustancial de disolvente, e inyectando porciones proporcionalmente mayores de solución en la zona de contacto.

5 Se pueden usar ventajosamente mezclas de disolventes de diferentes volatilidades, tales como una pequeña cantidad de glicerina con una fracción principal de agua. En tal caso el agua actúa como codisolvente y refrigerante, mientras que la glicerina, menos volátil, proporciona la seguridad de que el compuesto metálico activador mantendrá su integridad, sin descomponerse, hasta que se haya conseguido un contacto adecuado con el catalizador. La eficacia de enfriamiento debida a la volatilización de disolvente se puede reforzar utilizando un disolvente que se descompone endotérmicamente en contacto con catalizador de craqueo caliente. Son ejemplos los alcoholes tales como alcohol butílico terciario, que se deshidrata a isobutileno y agua, o alcohol isopropílico, que forma propileno y agua. Tales disolventes que se descomponen endotérmicamente se pueden usar  
10  
15  
20 solos o en mezcla con otros disolventes.

25 Son adecuadas las mezclas de disolventes que hierven por encima de aproximadamente 60°C pero por debajo de 316°C. Las mezclas, en general, estarán caracterizadas por un intervalo de ebullición, y se ha de entender que cuando se usa aquí la expresión "intervalo de ebullición" se preten  
30 de incluir tanto el intervalo de temperaturas aplicable a las mezclas, cuando se usan, como al punto de ebullición a temperatura única aplicable a un solo disolvente, cuando se usa, en el que destila al menos el 95% del disolvente, es decir, sustancialmente todo el disolvente. Además, cuando se

1 hace aquí referencia a ebullición o intervalo de ebullición,  
sin referencia a la presión reinante, se ha de entender que  
se ha de aplicar la presión reinante en la zona de contacto  
siendo lo más usual que esta presión sea de aproximadamente  
5 0,7 kg/cm<sup>2</sup> manom. a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> manom.

Aunque la corriente secundaria de catalizador se  
puede retirar de cualquier parte de las existencias en cir-  
culación calientes de catalizador de craqueo, parece ser  
ventajoso utilizar una corriente secundaria de catalizador  
10 coquizado para los fines de la presente invención. Por tan-  
to, se prefiere retirar la corriente secundaria del reactor  
o del conducto de catalizador coquizado. Cuando se hace del  
reactor, se prefiere retirar catalizador de la zona de sepa-  
ración, para evitar posibles dificultades debidas a la pre-  
15 sencia de hidrocarburos volátiles sobre el catalizador, es  
decir, el catalizador coquizado debe estar sustancialmente  
exento de gasoil o productos de conversión del mismo, quan-  
do se pone en contacto con la solución de metal activador  
de la combustión.

20 La corriente secundaria retirada se conduce a una  
zona de contacto en la que se pone en contacto con la solu-  
ción. La solución se puede introducir por una boquilla de  
pulverización, u otros medios adecuados que favorezcan un  
contacto íntimo. Es deseable mantener el catalizador en la  
25 zona de contacto en estado fluidizado, favoreciendo así una  
temperatura uniforme y buena distribución del compuesto me-  
tálico sobre el catalizador. La volatilización del disolven-  
te favorece la fluidización. La corriente secundaria, tras  
impregnación, se conduce de nuevo a y se deja que se mezcle  
30 con las existencias en circulación calientes de catalizador.

1 Al volver a altas temperaturas, se cree que el compuesto se  
descompone, proporcionando la forma activa de activador de  
combustión metálico. Debido a las extremadamente diminutas  
cantidades de metal presentes, no es posible determinar con  
5 precisión la naturaleza del metal en su forma activa, es de  
cir, si está presente como metal elemental, como sulfuro,  
óxido, o de alguna otra forma.

El metal activador de la combustión proporcionado  
a las existencias de catalizador por el método de la presen  
10 te invención puede ser un componente de todas las partículas  
de catalizador, o solo de algunas de las partículas de cata  
lizador. En términos de su concentración en la totalidad del  
sistema, ha de estar presente en proporción suficientemente  
grande para poder efectuar la reacción de monóxido de carbo  
15 no con oxígeno a dióxido de carbono, siempre que las condi  
ciones en el regenerador, por lo demás, sean suficientes pa  
ra soportar esta combustión; p.ej. temperatura suficientemen  
te alta y aire suficiente. Sin embargo, no ha de estar pre  
sente en proporción tan grande que afecte de forma sustan  
20 cialmente adversa al funcionamiento del lado de craqueo del  
procedimiento. Este último límite superior al contenido de  
activador metálico es en alguna medida reflejo de la capaci  
dad de diseño del sistema de craqueo, incluyendo auxiliares  
e instalaciones de resolución del producto aguas abajo, en  
25 comparación con la producción real en funcionamiento. El ní  
vel superior de contenido de metal del grupo del platino ha  
de ser menor que el que haría que se excediese de esta capa  
cidad de diseño.

Además, como consideración práctica, cada uno de  
30 los siete metales del grupo del platino, según aquí se ha

1 definido, tiene un grado diferente de eficacia para el uso  
a que se destina en este sistema. Por tanto, los límites nu-  
méricos superior e inferior de proporciones de metal son nú-  
meros generales para la totalidad del grupo. No son neces-  
5 riamente aplicables como intervalo apropiado para cualquier  
especie dada dentro de este género. Así, por ejemplo, un lí-  
mite superior apropiado para la proporción de metal de la  
totalidad del género de metal del grupo del platino es apro-  
ximadamente 100 partes por millón, basado en la formulación  
10 de catalizador acabado. Aunque está claro que este es un lí-  
mite superior apropiado para el género, también está claro  
que este valor numérico puede ser muy alto para ciertas es-  
pecies del género, sobre todo platino e iridio, para las que  
se fija un límite superior preferido de aproximadamente 10  
15 partes por millón.

Las Figuras 4 y 5 muestran dos disposiciones de  
zonas de corriente secundaria y de contacto, que ejemplifi-  
can el sistema de la presente invención. En ambas figuras,  
la sección de catalizador que se muestra en la Figura 1 es-  
20 tá representada por un simple dibujo a línea; los índices  
que no se identifican de otra forma en los párrafos siguien-  
tes están repetidos de la Figura 1, e identifican los mismos  
elementos que en esa figura.

En las disposiciones de corriente secundaria y  
25 puesta en contacto que se muestran en la Figura 4, el cata-  
lizador coquizado pasa del conducto 36 de catalizador coqui-  
zado al conducto 70, provisto de una válvula 71 de control.  
La válvula de control actúa regulando el caudal de la corrien-  
te secundaria. El material que pasa por la válvula se condu-  
ce por el conducto 72 a través del cambiador de calor 73,  
30

1 que sirve para enfriar la corriente secundaria. El cataliza  
dor enfriado pasa por el conducto 74 al recipiente 75. El  
recipiente 75 está provisto de una boquilla, cabeza de pul-  
5 verización u otros medios de descarga, 78, que sirven para  
descargar la solución de compuesto de metal activador de la  
combustión alimentado a los medios de descarga por el con-  
ducto 77. El conducto 79 pasa al recipiente 75, y también co-  
necta con los medios de descarga 78. Este conducto, que pue-  
de estar separado del conducto 77 o combinado con él, sirve  
10 para pasar aire comprimido, vapor de agua, nitrógeno, disol-  
vente volátil, u otro medio inerte de dispersión al recipien-  
te 75, con el fin de mantener el catalizador en estado flui-  
dizado en la zona 75 de contacto. El catalizador enfriado  
que ha entrado en contacto se pasa por el conducto 80 al re-  
15 generador, devolviéndolo así a las existencias en circula-  
ción.

Aunque la ilustración de la Figura 4 muestra que  
la corriente secundaria se toma del conducto 36, que se ori-  
gina en la zona 24 de separación que se muestra en la Figu-  
20 ra 1, se puede tomar igualmente bien del recipiente 81 de  
reacción directamente, o del regenerador, o del conducto 6  
de catalizador regenerado, o de cualquier punto conveniente  
de las existencias en circulación calientes de catalizador.  
Aunque la corriente secundaria de la Figura 4 se muestra  
25 volviendo a las existencias en circulación por el conducto  
80, que devuelve la corriente al regenerador, se podría de-  
volver igualmente bien a cualquier porción conveniente de  
la sección de catalizador, tal como al conducto 6 de catali-  
zador regenerado, por ejemplo.

30 Se ha de observar que el recipiente 75 está conve

1 nientemente provisto de medios de medida de temperatura, ta  
les como los medios 76 de termopar. La Figura 5 ilustra otra  
disposición del sistema de la presente invención. En esta  
disposición, un recipiente 90 que comunica con el conducto  
5 91 está unido a la zona de separación del recipiente 81 de  
reacción, con libre comunicación del contenido de la zona  
de separación y recipiente 90 por el conducto 91. Los con-  
ductos 77 y 79 y los medios 78 de descarga se refieren a los  
mismos elementos que se muestran en la Figura 4. Los conduc-  
10 tos 77 y 79 pasan al recipiente 90, y los medios 78 de des-  
carga están situados dentro de dicho recipiente. En este  
sistema, el catalizador fluidizado pasa de la zona 24 de se-  
paración al recipiente 90, entra en contacto con la solución  
del compuesto metálico activador de la combustión, y se de-  
15 vuelve por el mismo conducto a la zona de separación. Es evi-  
dente que la unión de 91 se puede hacer en sitio distinto  
del que se muestra, tal como al regenerador. Sin embargo,  
se prefiere que la unión se haga en puntos tales que propor-  
cionen comunicación del contenido del recipiente 90 y un le-  
20 cho fluidizado de catalizador coquizado caliente.

Aunque la presente invención se ha ilustrado por  
referencia a un regenerador de remolino, como se muestra en  
la Figura 1, por ejemplo, es igualmente aplicable a un sis-  
25 tema en que se usen otros diseños de regenerador, tal como  
un regenerador elevador diseñado para la combustión completa  
de monóxido de carbono. Por el método de la presente inven-  
ción se puede aplicar una solución de un compuesto de un me-  
tal activador de la combustión a catalizador virgen, o a ca-  
talizador en equilibrio. Además, se puede usar como el úni-  
30 co método para proporcionar dicho metal activador de la com

1 bustión a dicho catalizador, o se puede usar conjuntamente  
con catalizador de aportación que contenga activador de com-  
bustión metálico depositado sobre él durante su preparación.  
El método de la presente invención se puede usar para con-  
5 trolar la combustión de monóxido de carbono en el regenera-  
dor, consiguiéndose dicho control por unos medios adecuados  
de acoplamiento que controlen el caudal de la corriente se-  
cundaria, o la magnitud de bombeo, o la concentración de la  
solución de un compuesto de metal activador de la combustión,  
10 en respuesta a la composición del gas de chimenea, por ejem-  
plo.

Los siguientes ejemplos ilustran ciertos aspectos  
de la presente invención, y no se han de considerar como li-  
mitativos de ella. Todas las partes y los tantos por ciento  
15 dados son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

#### Ejemplo 1

En este ejemplo y en los que siguen se usó una  
instalación de CCT piloto. La instalación piloto consistía  
en un regenerador, un reactor elevador correspondiente a 4  
20 de la Fig. 1, comunicando con una zona de separación corres-  
pondiente a 24 de la Fig. 1 y conductos correspondientes a  
6 y 36 de la Fig. 1. El catalizador en equilibrio se retiró  
de una instalación de craqueo catalítico comercial, y se usó  
en este y en los ejemplos subsiguientes aquí descritos. El  
catalizador era un material comercial típico, del tipo de  
25 faujasita sometida a intercambio con tierra rara, con la fa-  
jasita dispersada en una matriz de sílice alúmina. Se halló  
que su composición era 61,3% SiO<sub>2</sub>, 35,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,77% Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
0,51% Na, 359 ppm de níquel y 404 ppm de vanadio.

30 Para el fin de este ejemplo se dispuso un recipiente

te en forma de tubo, según se ilustra en la Figura 5, unido a y en comunicación con el lecho denso del regenerador. El tubo tenía un volúmen de 25 centímetros cúbicos.

El recipiente disponía de un suministro de nitrógeno para mantener el catalizador como fluido en el tubo.

Antes de iniciar la puesta en contacto e impregnación del catalizador con el compuesto metálico activador de la combustión, se puso en marcha la unidad de instalación piloto con unas existencias de 3500 gramos del catalizador antes descrito, y con gas oil de corte amplio de un crudo del Continente Medio, como alimentación, y las condiciones de funcionamiento se ajustaron como sigue:

Temperatura del reactor, °C	538
Temperatura del separador, °C	538
Temperatura del regenerador, °C	677
Tiempo de permanencia del catalizador en el elevador, segundos	7,0
Tiempo de permanencia del aceite en el elevador, segundos	4,5
Proporción en peso entre catalizador y aceite	6,0

Una solución de 6 miligramos de platino metal como dicloruro de tetraamin-platino, en 250 ml de agua, se cargó en una bureta de suministro. La solución se bombeó como chorro al tubo antes descrito, que contiene catalizador fluidizado, ajustándose el caudal de bombeo para dar una temperatura en la zona de contacto de aproximadamente 177°C, como lo indica una medida de la temperatura superficial. Antes de la introducción de la solución la temperatura de la zona de contacto medía aproximadamente 488°C. El caudal ajustado de bombeo era 66 ml/hr, y se interrumpió tras haber

bombeado a la zona de contacto 231 ml de solución: Se retiraron muestras de catalizador del separador, a intervalos de media hora, y se evaluaron para determinar la eficacia catalítica en la combustión de monóxido de carbono.

5

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

<u>Muestra nº</u>	<u>Tiempo de impregnación</u>	<u>ppm Pt</u>	<u>Proporción CO<sub>2</sub>/CO</u>
1	0 minutos	0	2,7
2	30 minutos	0,22	4,7
3	60 minutos	0,44	3,7
4	90 minutos	0,66	3,9
5	120 minutos	0,88	3,6
6	150 minutos	1,10	4,7

10

15

Ejemplo 2

Se repitió el método del Ejemplo 1 con una carga nueva de catalizador en equilibrio, excepto en que en vez del gasoil de corte amplio se usó un gasoil pesado de vacío, derivado de un crudo sulfuroso del Oeste de Texas. En este experimento se disolvieron 6 miligramos de platino, como dicloruro de tetraamin-platino, en 180 ml de agua. La solución se bombeó en caudal de 119 ml por hora durante una hora, en el cual tiempo la temperatura de la zona de contacto era aproximadamente la temperatura ambiente. Una muestra de catalizador retirada del separador al cabo de una hora no

mostró actividad aumentada para favorecer la combustión de CO. Se continuó la impregnación durante una segunda hora, bombeando 78 ml de la solución descrita, al final del cual periodo la temperatura de la zona de contacto era aproximadamente 177°C. Una muestra de catalizador retirada tras las

20

25

30

1 dos horas de impregnación dió una proporción  $\text{CO}_2/\text{CO}$  de 6,3, en comparación con una proporción de 2,7 para el catalizador antes de la impregnación. El contenido calculado de metal activador de la muestra era 1,9 ppm.

5 Ejemplo 3

Para los fines de este ejemplo, el recipiente tubular usado para la puesta en contacto se unió a la zona de separación de la instalación piloto. El sistema se cargó con catalizador en equilibrio sin tratar, y se ajustó como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero usando el gasoil Pesado de vacío usado en el Ejemplo 2.

10 Una solución de 2 miligramos de platino en 250 ml de agua se bombeó en caudal de 90 ml/hr para puesta en contacto con el catalizador, hasta que se consumieron 135 ml de solución. La temperatura en la zona de contacto varió en 15 tre aproximadamente  $204^\circ\text{C}$  inicialmente, cayendo a  $104^\circ\text{C}$ , punto en que se terminó la experiencia y se tomó una muestra de catalizador. Se calculó que la muestra contenía 0,31 ppm de platino, y dió una proporción  $\text{CO}_2/\text{CO}$  de 410.

20 Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 3 con una carga de nueva aportación de catalizador en equilibrio, pero el caudal de la solución de puesta en contacto y el caudal de nitrógeno se ajustaron para mantener la temperatura de la zona de con 25 tacto en el intervalo de aproximadamente  $204^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $316^\circ\text{C}$ . Una muestra del catalizador final, de la que se calculó que contenía 0,29 ppm de platino, dió combustión completa de monóxido de carbono, es decir, una proporción  $\text{CO}_2/\text{CO}$  igual a infinito.

## - 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.- Procedimiento de craqueo catalítico regenerativo cíclico, de la clase conocida, en el que el catalizador, habiendo entrado en contacto con alimentación en un reactor bajo condiciones de craqueo, en ausencia de hidrógeno añadido, atraviesa un circuito exterior en el que se incluye un regenerador, y que devuelve el catalizador al reactor en forma regenerada, conteniendo la masa móvil de catalizador una concentración de un metal del grupo del platino, o de renio, que es suficiente para catalizar la oxidación de monóxido de carbono en el regenerador, pero insuficiente para actuar como veneno bajo condiciones de craqueo, caracterizado por el hecho de que el metal del grupo del platino, o el renio, se aplica al catalizador mientras el catalizador está atravesando dicho circuito.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el metal del grupo del platino, o el renio, se aplica al catalizador como un compuesto que es descomponible bajo las condiciones con que se encuentra el catalizador durante el procedimiento.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el metal del grupo del platino, o el renio, se aplica al catalizador como suspensión coloidal en un medio adecuado, o como dispersión sobre una base de óxido refractario de tu

1 maño de partícula coloidal.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o  
reivindicación 2ª, donde el metal del grupo del platino, o  
el renio, se aplica al catalizador como emulsión de un com-  
5 puesto del metal en un líquido, o como vapor de tal compues-  
to en un vehículo gaseoso.

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, donde el catalizador gastado se re-  
tira periódicamente de dicha masa móvil, y se reemplaza por  
10 catalizador de nueva aportación de manera conocida, y donde  
el metal se aplica al catalizador a intervalos, de manera  
que se mantenga dicha concentración sustancialmente constan-  
te.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
15 dicaciones precedentes, donde dicha concentración es de 0,01  
a 50 ppm.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, donde dicha concentración es de 0,5  
a 10 ppm.

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
20 dicaciones precedentes, donde el metal se aplica al catali-  
zador en el regenerador.

9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1ª a 7ª, donde el metal se aplica al catalizador  
25 mientras el catalizador está pasando del reactor al regene-  
rador.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª,  
donde el catalizador está sin someter a separación.

11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
30 dicaciones 1ª a 7ª, donde el metal se aplica al catalizador

1 que pasa del regenerador al reactor.

5 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, donde el metal se aplica al catali-  
zador mientras el catalizador está en una corriente secunda  
ria.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª,  
donde la corriente secundaria se retira de una zona de sepa  
ración de catalizador.

10 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª,  
donde la corriente secundaria se retira de un conducto de  
catalizador coquizado.

15 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 12ª a 14ª, donde dicha corriente secundaria es  
un solo recipiente cerrado.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª,  
donde dicho recipiente se abre al reactor, regenerador, con-  
ducto de catalizador coquizado o tubo de toma de catalizador  
regenerado.

20 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 12ª a 16ª, donde el catalizador de la corrien-  
te secundaria está fluidizado.

25 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 12ª a 17ª, donde el metal se aplica en forma  
de una solución de un compuesto en un disolvente que hierve  
entre 60 y 316°C a la presión reinante.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª,  
donde el catalizador de la corriente secundaria está a una  
temperatura menor que 316°C.

30 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª o  
reivindicación 19ª, donde el disolvente es agua.

1  
21<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18<sup>a</sup> a 20<sup>a</sup>, donde la cantidad de solución empleada es suficiente para enfriar la corriente secundaria hasta el intervalo de ebullición del disolvente a la presión reinante.  
5

22<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18<sup>a</sup> a 21<sup>a</sup>, donde el disolvente comprende un compuesto orgánico descomponible endotérmicamente por contacto con catalizador de craqueo caliente.

10 23<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la aplicación de metal al catalizador comprende mezclar con el catalizador un compuesto de dicho metal y un soporte refractario.

15 24<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 23<sup>a</sup>, donde dicho soporte comprende un óxido inorgánico tal como alúmina, sílice-alúmina o arcilla.

20 25<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 23<sup>a</sup> o 24<sup>a</sup>, donde dicho soporte está en forma de partículas, y tiene sustancialmente las mismas dimensiones que dicho catalizador.

25  
30 26<sup>a</sup>.- Procedimiento de craqueo catalítico regenerativo cíclico.

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 03. MAR 1977

P.A. Fernando de Elizaburu  
Por Poder.



10

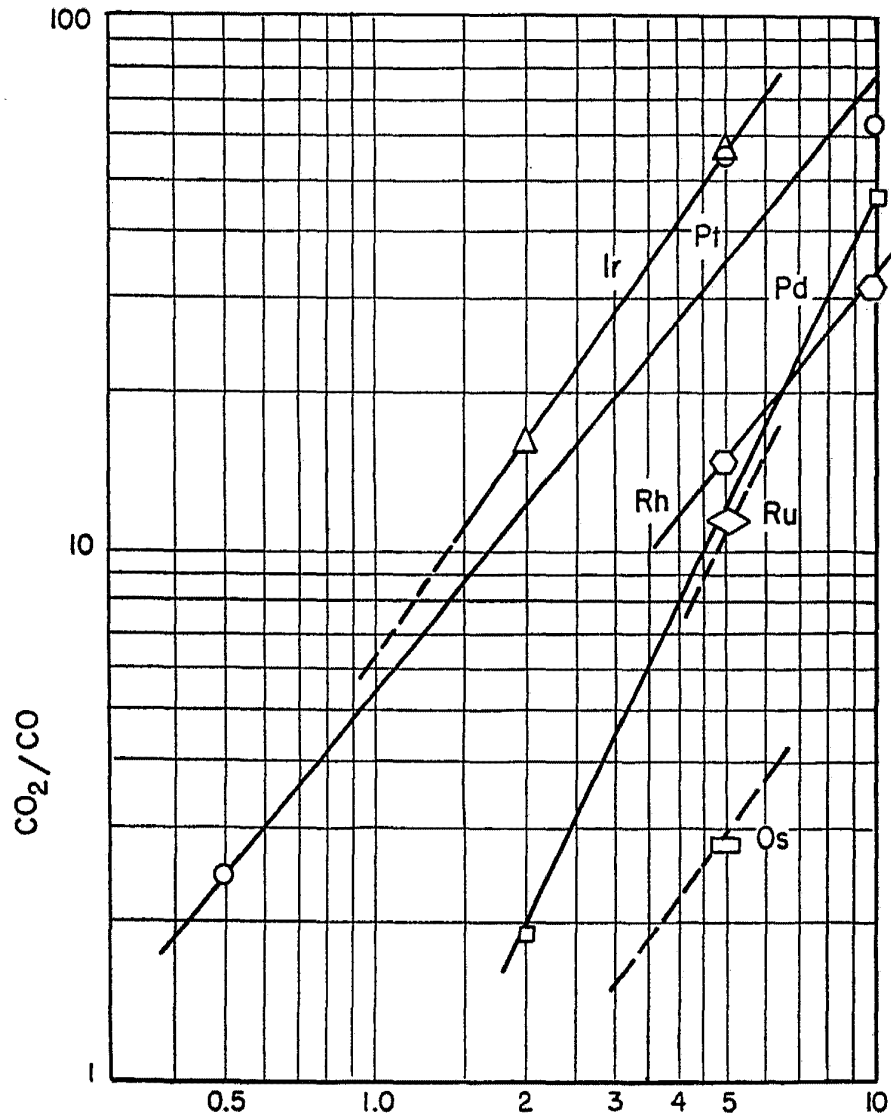
15

20

25

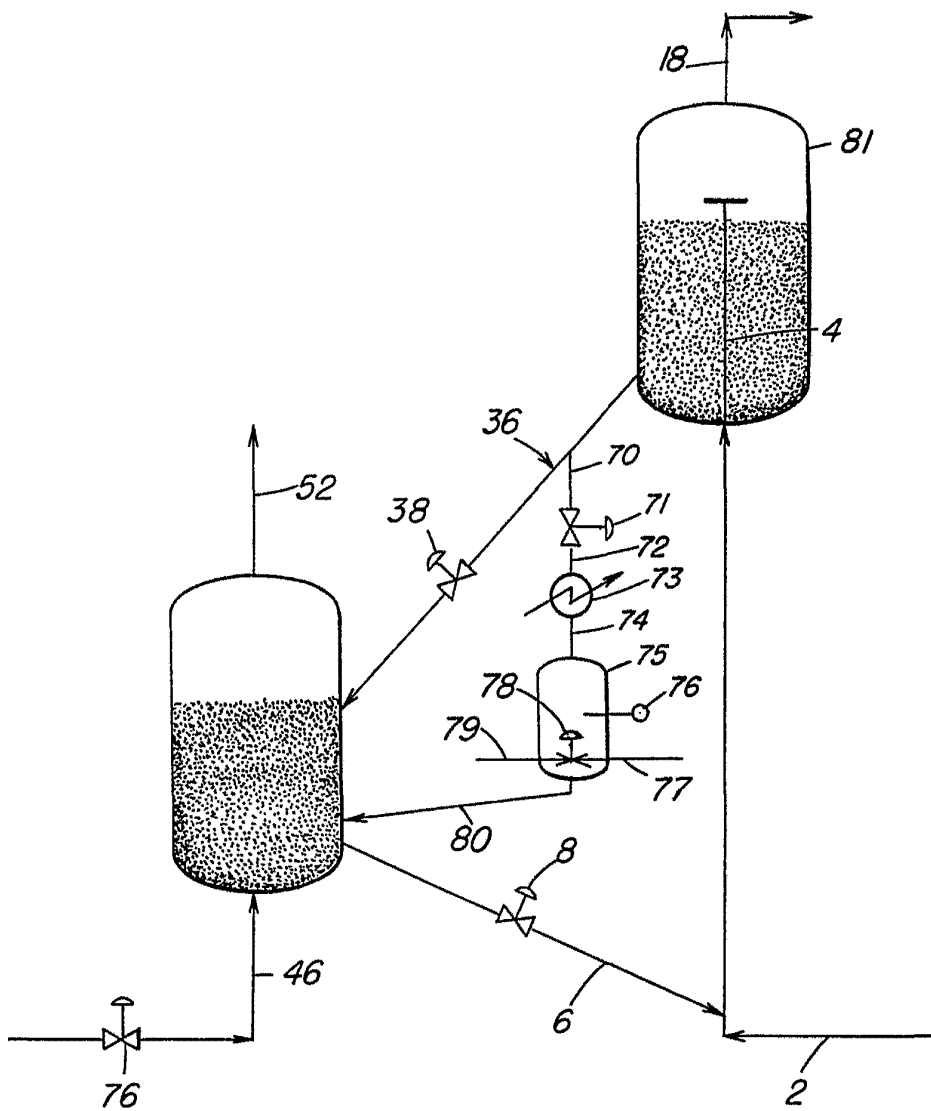


FIGURE 3



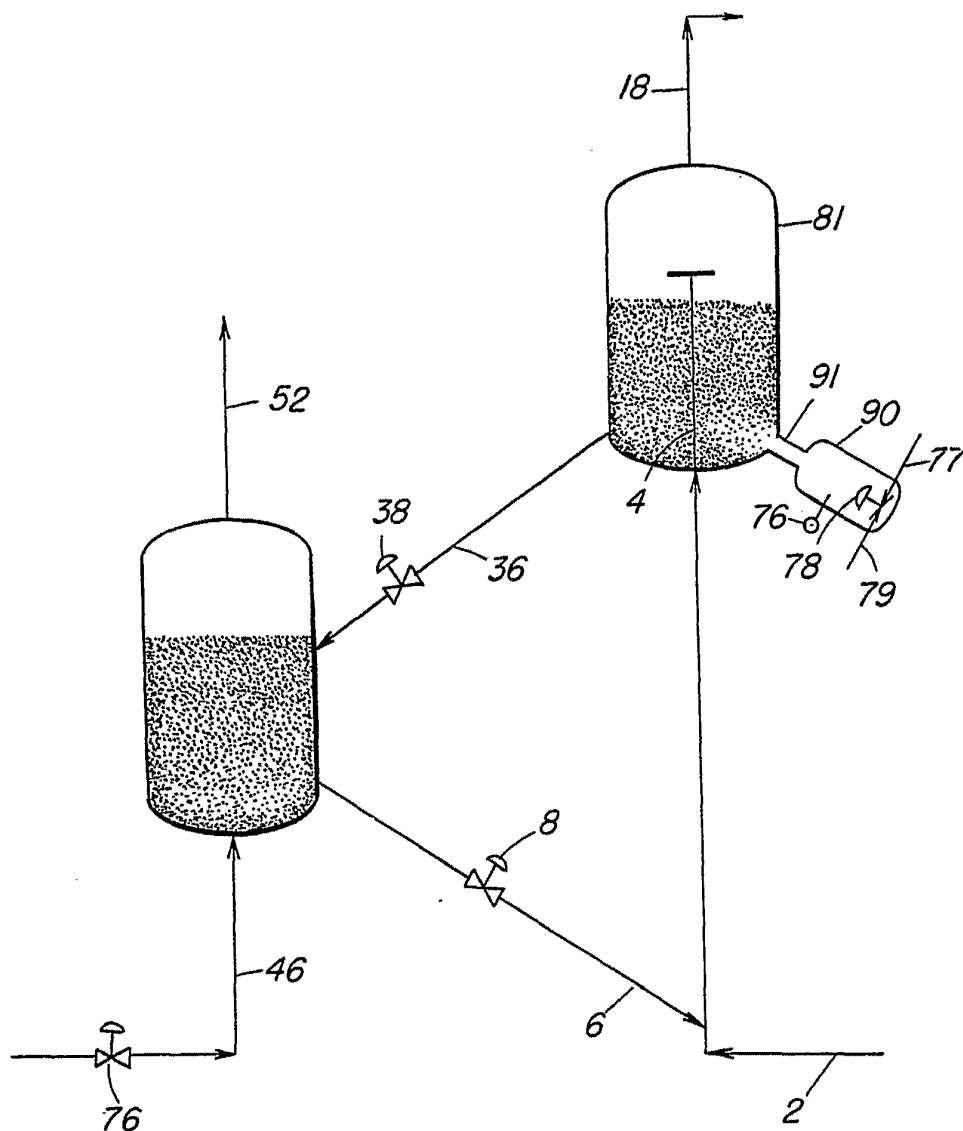
Fernando de Eizaburu  
 Por Poder

Figure 4



Fernando de Elizaburu  
Por Poder

Figure 5



Fernando de Elizaburu  
Por Poder.