

20 SET. 1978

DE INDUSTRIA  
PROPIEDAD INDUSTRIAL

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

(11) NÚMERO	<b>466995</b>	(10) A1
(21)		
(22) FECHA DE PRESENTACION	15 FEBRERO 1.978	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
773.234	1 Marzo 1.977	EE.UU. de Norteamerica
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CAOG	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA EL CRAQUEO CATALITICO DE UNA MATERIA PRIMA A BASE DE HIDROCARBUROS CONTENIENDO PEQUEÑAS CANTIDADES CONTAMINANTES DE UNO O VARIOS COMPUESTOS DE METALES".		
(71) SOLICITANTE (S)		
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.		
(72) INVENTOR (ES)		
Richard Howard Nielsen. Dwight Lamar McKay. Glenn Hilburn Dale.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

La presente invención se refiere al craqueo de hidrocarburos. En uno de sus aspectos más particulares, la invención se refiere a la pasivación de metales en un proceso de craqueo de hidrocarburos. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un nuevo agente de pasivación.

Es conocido que los metales tales como el níquel, el vanadio y el hierro que están presentes en las materias primas a base de hidrocarburos tienen efectos perjudiciales sobre el rendimiento del catalizador de craqueo utilizado para el craqueo de estos hidrocarburos. Se han realizado esfuerzos para reducir dichos efectos perjudiciales mediante la pasivación de los mencionados metales. Para esta pasivación se ha propuesto emplear antimonio, óxido de antimonio y otros compuestos de antimonio. Sin embargo el antimonio y sus compuestos son sustancias químicas muy costosas y la utilización más eficaz de las mismas constituye una meta económica importante.

La finalidad de la presente invención consiste en proveer un nuevo procedimiento para la pasivación de metales en un proceso de craqueo.

Otra finalidad de la invención consiste en proporcionar un nuevo proceso de craqueo en el cual se pasivan metales.

Otra finalidad suplementaria de la presente invención consiste en proporcionar un nuevo agente de pasivación.

De acuerdo con la presente invención, se ha comprobado de manera sorprendente que los elementos finos de catalizador procedentes de un proceso de craqueo catalítico,

en los cuales unos metales tales como níquel, vanadio y  
hierro han sido sometidos a pasivación con antimonio, o  
son un compuesto de antimonio, constituyen un excelente  
agente de pasivación. Mas particularmente, se ha descu-  
5 bierto que la concentración de antimonio sobre estos ele-  
mentos finos de catalizador puede ser superior en varias  
veces a la concentración de antimonio del sistema cata-  
lizador total utilizado en el proceso de craqueo catalí-  
tico a partir del cual han sido obtenidos estos elementos  
10 finos.

Por tanto, de acuerdo con un primer modo de rea-  
lización de la invención, se proporciona un procedimiento  
para la pasivación de metales en un catalizador de craqueo  
utilizado para el craqueo de hidrocarburos, en el cual el  
15 catalizador de craqueo que se utiliza se combina con ele-  
mentos finos de catalizador de craqueo utilizado que con-  
tiene antimonio. Estos elementos finos han sido extraídos  
de un proceso de craqueo de hidrocarburos en el cual el  
antimonio o un compuesto de antimonio había sido utilizado  
20 anteriormente para reducir los efectos perjudiciales de  
los metales sobre el catalizador de craqueo.

Otro modo de realización de la invención consis-  
te en un proceso de craqueo en el cual una materia prima  
constituída por hidrocarburos, un catalizador de craqueo  
25 y un agente de pasivación añadido se ponen en contacto en  
condiciones de craqueo para producir una mezcla de hidro-  
carburos craqueada, y en el cual el agente de pasivación  
añadido que se emplea está constituido por elementos finos  
de catalizador de craqueo que han sido extraídos de un pro-  
30 ceso de craqueo de hidrocarburos en el cual se ha empleado

antimonio o compuestos de antimonio para reducir los efectos perjudiciales de los metales.

Conforme a un modo de realización suplementario de la presente invención, se proporciona un nuevo agente de pasivación. Este nuevo agente de pasivación está constituido por los elementos finos de catalizador de craqueo utilizados extraídos de un proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos en el cual se han empleado antimonio o compuestos de antimonio para pasivar los metales.

Los elementos finos de catalizador de craqueo utilizados pueden obtenerse a partir de un proceso de craqueo diferente o pueden obtenerse a partir del mismo proceso de craqueo al cual se añaden como agentes de pasivación. En ambos casos se añade un agente de pasivación con elevada concentración de antimonio bajo la forma de estos elementos finos. El modo de realización actualmente preferido consiste en extraer los elementos finos de catalizador de un primer proceso de craqueo en el cual se han utilizado antimonio o compuestos del mismo para reducir los efectos perjudiciales de los metales, y en introducir estos elementos finos de catalizador de craqueo utilizado en otro proceso de craqueo con el fin de pasivar los metales.

El proceso de craqueo en el cual puede utilizarse el nuevo agente de pasivación para reducir los efectos perjudiciales de los metales puede ser cualquiera de los conocidos actualmente en la técnica, en el cual no se añade hidrógeno. Un proceso de craqueo de este tipo incluye generalmente una zona de craqueo en la cual los hidrocarburos y el catalizador de craqueo se ponen en contacto, en condiciones de craqueo, para formar una mezcla de hidrocarburo

craqueada. Después de la separación del producto craqueado, el catalizador de craqueo se regenera de manera continua o por tandas sucesivas, poniendo en contacto el catalizador con un gas que contiene oxígeno libre, preferentemente aire, con el fin de quemar el coque y regenerar el catalizador. La mayoría de las operaciones de craqueo utilizan un sistema de craqueo-regeneración, que incluye una zona de craqueo y una zona de regeneración en las cuales se hace circular continuamente el catalizador en un sistema en circuito cerrado. Estos sistemas se llaman también circuitos de craqueo-regeneración, en lo que sigue. El catalizador de craqueo que sale de la zona de craqueo, antes de penetrar en la zona de regeneración, es generalmente separado para extraer los hidrocarburos arrastrados. Esto se hace generalmente mediante inyección de vapor. El proceso de craqueo según la invención se lleva a cabo esencialmente sin añadir hidrógeno.

El catalizador utilizado en el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos según la invención, puede ser cualquier catalizador de craqueo conocido, en particular un catalizador de craqueo útil para el craqueo de hidrocarburos sin adición de hidrógeno. Más particularmente, este material de craqueo catalítico puede estar constituido por cualquier catalizador de craqueo utilizado convencionalmente para el craqueo catalítico de hidrocarburos con punto de ebullición superior a 204°C (400°F), para la producción de gasolina, carburante para motores, componentes de mezcla y destilados ligeros. Estos catalizadores de craqueo convencionales contienen generalmente sílice o sílice-alumina. Estos materiales están frecuentemente asociados con

materiales zeolíticos. Estos materiales zeolíticos pueden ser de origen natural o pueden ser producidos mediante métodos convencionales de cambio iónico, con el fin de proporcionar iones metálicos que mejoran la actividad del catalizador. Los catalizadores de craqueo de sílice-alúmina modificados con zeolita, son particularmente aplicables ala presente invención. Como ejemplo de catalizador de craqueo que pueden emplearse de acuerdo con la presente invención, pueden mencionarse los catalizadores de craqueo de hidrocarburo obtenidos mediante la mezcla de un gel de óxido inorgánico con un aluminosilicato y con composiciones de aluminosilicato fuertemente ácidas como resultado de un tratamiento con el medio fluido que contiene por lo menos un catión de tierra y un ión hidrógeno, o iones capaces de transformarse en un ión de hidrógeno. Otros catalizadores de craqueo que pueden ser utilizados incluyen las zeolitas de aluminosilicato cristalinas que tienen una estructura de cristal de mordenita. El material catalizador de craqueo fresco se presenta generalmente en forma de partículas con un tamaño comprendido principalmente entre 10 y 200 micrones aproximadamente. El volumen de los poros de un catalizador de craqueo fresco de este tipo, antes de su envejecimiento con vapor, está generalmente incluido en la gama de 0,1 a 1 cm<sup>3</sup>/g. La superficie de este material catalizador de craqueo fresco está generalmente incluida entre 50 y 500 m<sup>2</sup>/g.

Las condiciones de utilización típicas, tanto en la zona de craqueo como en la zona de regeneración, están incluidas en las gamas indicadas en la siguiente tabla:

30 [ ..... ]

Zona de Craqueo

Temperatura: 427-649°C (800-1.200°F)  
 Presión: Desde presión subatmosférica hasta 20 atm. (3.000 libras/pulgada<sup>2</sup>)  
 5 Relación catalizador/aceite 3/1 a 30/1, en peso

Zona de Regeneración

Temperatura: 538-816°C (1.000-1.500°F)  
 Presión: Desde subatmosférica hasta 205 atm. (3.000 libras/pulgada<sup>2</sup>)  
 10 Aire (15,55°C - 60°F - 1 atm) 6,2-15,6 m<sup>3</sup>/kg de coque (100-250 pies<sup>3</sup>/libra de coque)

La materia a base de hidrocarburo que se somete a craqueo catalítico en el proceso según la presente invención está constituido por materias primas de petróleo utilizadas convencionalmente en los procesos de craqueo catalítico para producir gasolina y fracciones destiladas ligeras a partir de hidrocarburos más pesados. Estas materias primas tienen generalmente un punto de ebullición inicial superior a 204°C (400°F) e incluyen fluidos tales como gasoil, fueloil, crudos de destilación primaria, aceites esquistosos, aceites procedentes de arenas bituminosas, aceites de carbón, etc. La expresión "crudo de destilación primaria" significa aceites obtenidos en los fondos de un fraccionador de aceite crudo.

Las materias primas utilizadas en el proceso según la invención, contienen normalmente uno o varios metales contaminantes tales como níquel, vanadio y hierro. La concentración de estos metales, individualmente, está normalmente incluida entre algunas decenas de 1 ppm. hasta varios

cientos de ppm., con relación a la materia prima utilizada.

El contenido total de estos metales contaminantes en la materia prima puede alcanzar hasta 0,1%.

La pasivación de los metales contenidos en la materia prima de acuerdo con la invención se efectúa utilizando, bien solamente los elementos finos de catalizador de craqueo descritos, o bien utilizando los elementos finos de catalizador de craqueo además de otros medios para reducir los efectos perjudiciales de estos metales tales como el níquel, el vanadio y el hierro. Los elementos finos de catalizador de craqueo conteniendo antimonio pueden ser añadidos en cualquier punto del proceso de craqueo. Preferentemente, estos elementos finos que contienen antimonio se combinan con la materia prima de hidrocarburo introducida en el proceso de craqueo. Los elementos finos pueden, bien separarse a partir de un proceso de craqueo en el cual se emplea antimonio para pasivación de metales y pueden utilizarse directamente en este estado, o bien los elementos finos pueden utilizarse bajo la forma de un lodo de aceite extraído del proceso de craqueo. Este lodo de aceite está constituido generalmente por el efluente inferior pesado de un fraccionador en el cual se ha introducido la mezcla de hidrocarburo craqueada procedente de la zona de craqueo de un proceso de craqueo. Esta mezcla de hidrocarburo craqueado arrastra los elementos finos de catalizador de craqueo que han demostrado constituir un agente de pasivación extremadamente eficaz. Sin embargo, está incluida igualmente en la invención la utilización de elementos finos de catalizador de craqueo que salen de la zona de regeneración con los gases de escape. Estos elementos finos de

- [ catalizador pueden ser separados del gas de escape, por ejemplo, por medio de un ciclón. La fuente preferida de elementos finos de catalizador de craqueo conteniendo antimonio es, sin embargo, el lodo de aceite porque se ha comprobado que la concentración de antimonio sobre estos elementos finos es particularmente elevada.

5  
10  
15  
20  
25  
30

Los elementos finos de catalizador de craqueo utilizado conteniendo antimonio y que constituyen el nuevo agente de pasivación según la invención, presentan un contenido de antimonio que varía dentro de límites muy variables según la cantidad de antimonio presente en el catalizador de equilibrio del proceso de craqueo a partir del cual se han extraído estos elementos finos. Si en este proceso de craqueo se ha utilizado una materia prima a base de hidrocarburo con un contenido de metales particularmente elevado, la cantidad de antimonio utilizada para pasivación será elevada y, por tanto, la concentración de antimonio sobre el catalizador será todavía más elevada. Por regla general, la concentración de antimonio sobre los elementos finos de catalizador de craqueo será aproximadamente del orden de 2 a 40 veces la concentración de antimonio sobre el catalizador de equilibrio total. Para una operación típica, la concentración de antimonio de los elementos finos de catalizador de craqueo extraídos del proceso de craqueo, conjuntamente con la mezcla de hidrocarburos craqueada, estará incluida en la gama de aproximadamente 0,4 a 10% en peso de los elementos finos de catalizador. Estos porcentajes en peso que se indican se expresan bajo la forma de antimonio elemental y se refieren al catalizador conteniendo antimonio tomado como base de 100% en peso.

El tamaño de las partículas de los elementos finos de catalizador de craqueo que contienen el antimonio no es particularmente crítico. Sin embargo, de manera general, estos elementos finos de catalizador de craqueo tendrán un tamaño de partícula tal que, aproximadamente, la totalidad de las partículas atraviesen un tamiz de malla de 200 aproximadamente (tamiz de los Estados Unidos). Preferentemente, los elementos finos de catalizador de craqueo tienen un tamaño de partículas tal que esencialmente la totalidad de los elementos finos atraviesen un tamiz de malla 325 (tamiz de los Estados Unidos).

La composición de los elementos finos de catalizador de craqueo conteniendo antimonio es esencialmente la misma que la del catalizador de craqueo, salvo por lo que a su contenido de antimonio se refiere.

La reducción de los efectos perjudiciales de los metales se consigue en un proceso de craqueo de este tipo utilizando antimonio elemental, un compuesto de antimonio inorgánico o un compuesto de antimonio orgánico, o mezclas de los mismos. Esta reducción se consigue, ya sea por un procedimiento de pasivación, ya sea utilizando un catalizador de craqueo que contiene antimonio en forma de catalizador de craqueo fresco, es decir en su estado no utilizado. El término "antimonio" está destinado a designar de manera general cualquier fuente de antimonio, de la cual se dan ejemplos en lo que sigue. Como ejemplos de compuestos de antimonio inorgánicos que pueden emplearse se mencionarán los óxidos de antimonio, tales como el trióxido de antimonio, el tetróxido de antimonio y el pentóxido de antimonio; los sulfuros de antimonio tales como el trisulfuro de anti-

monio y el pentasulfuro de antimonio; los seleniuros de antimonio tales como el triseleniuro de antimonio; los telurios de antimonio, tales como el triteliuro de antimonio; los sulfatos de antimonio, tales como el trisulfato de antimonio; los ácidos antimónicos, tales como el ácido de metaantimonico, el ácido ortoantimónico y el ácido piroantimónico; los halogenuros de antimonio tales como el trifluoruro de antimonio, el tricloruro de antimonio, el tribromuro de antimonio, el trioduro de antimonio, el pentafluoruro de antimonio y el pentacloruro de antimonio; los halogenuros de antimonil, tales como el tricloruro de antimonil y el tricloruro de antimonil; y los antimoniuros tales como el antimoniuro de indio. Entre los compuestos de antimonio inorgánicos, se prefieren aquellos que no contienen halógeno. Aunque los compuestos de antimonio orgánicos preferidos para su utilización en la preparación de catalizadores conteniendo antimonio y para la pasivación contienen aproximadamente de 3 a 54 átomos de carbono por molécula, debido a motivos económicos y de disponibilidad, también son utilizables los compuestos de antimonio orgánicos que se salen de estos límites. Por tanto, pueden utilizarse polímeros orgánicos conteniendo antimonio como compuesto de antimonio orgánico. Además del carbono y del hidrógeno, el compuesto de antimonio orgánico puede contener elementos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Unos ejemplos de compuestos de antimonio orgánicos que pueden emplearse incluyen los carboxilatos de antimonio tales como el triformato de antimonio, el triacetato de antimonio, el tridodecanoato de antimonio, el trioctadecanoato de an-

- [ timonio, el tribenzoato de antimonio, y el tri(ciclohexa  
necarboxilato) de antimonio; los tiocarboxilatos de anti-  
monio, tales como el tri(tioacetato) de antimonio, el  
tri(ditioacetato) de antimonio y el tri(ditiopentanoato)  
5 de antimonio; los tiocarbonatos de antimonio tales como  
el tri(O-propilditiocarbonato)de antimonio; los carbona-  
tos de antimonio tales como el tri(etilcarbonato) de anti-  
monio; los compuestos de trihidrocarbilantimonio tales co-  
mo el trifenilantimonio; los óxidos de trihidrocarbilantimo  
10 nio, tales como el óxido de trifenilantimonio; las sales  
de antimonio de compuestos fenólicos tales como el trifeno  
xido de antimonio; las sales de antimonio de compuestos  
tiofenólicos tales como el tri(tiofenóxido) de antimonio;  
los sulfonatos de antimonio, tales como el tri(bencenesul-  
15 fonato) de antimonio, y el tri(p-toluenesulfonato) de an-  
timonio; los carbamatos de antimonio, tales como el tri(die  
tilcarbamato) de antimonio; los tiocarbamatos de antimonio  
tales como el tri(dipropilditiocarbamato) de antimonio, el  
tri(fenilditiocarbamato) de antimonio, y el tri(butiltio-  
20 carbamato) de antimonio; los fosfitos de antimonio, tales  
como el tri(difenilfosfito) de antimonio; los fosfatos de  
antimonio tales como el tri(dipropilfosfato) de antimonio;  
los tiofosfatos de antimonio, tales como el tri(O,O-dipro  
piltiofosfato) de antimonio y el tri(O,O-dipropilditiofos  
25 fato) de antimonio. También pueden utilizarse mezclas de  
dos o más sustancias utilizables que incluyen antimonio.

La manera preferida de reducir los efectos de  
los metales en el proceso de craqueo a partir del cual se  
extraen los elementos finos usados conteniendo antimonio,  
30 [ consiste en combinar la materia prima de hidrocarburo con ]

un compuesto de antimonio soluble en aceite. Entre los compuestos de antimonio solubles en aceite, los tri(0,0-dihidrocarbilditiofosfatos) de antimonio, son los compuestos de antimonio actualmente preferidos. Los radicales hidrocarbilo incluirán generalmente entre 2 y 18 átomos de carbono por radical y no más de aproximadamente de 90 átomos de carbono por molécula; los radicales alquilo inferior, particularmente propilo, son los preferidos.

Los elementos finos de catalizador usados conteniendo el antimonio pueden ser extraídos del proceso de craqueado descrito, bien en una operación separada en la cual las partículas de catalizador de craqueo finas se separan de las partículas de catalizador más gruesas, o bien, en variante, pueden ser utilizados los elementos finos de catalizador de craqueo arrastradas inevitablemente a partir del proceso de craqueo. Este último procedimiento, concretamente la separación de los elementos finos de catalizador de craqueo procedentes del proceso de craqueo de hidrocarburos, mediante recuperación de aquellos elementos finos que se extraen inexcusablemente del proceso, en cualquier caso, es la manera actualmente preferida para obtener estos elementos finos de catalizador de craqueo usado conteniendo una elevada concentración de antimonio. Se ha comprobado que estos elementos finos de catalizador de craqueo usado que son arrastrados con la mezcla de hidrocarburos craqueado, presentan la mayor concentración de antimonio. La mezcla de hidrocarburos craqueados, cuando se trata en una zona de separación, se separa en un lodo de aceite en el cual esencialmente la totalidad de todos los elementos finos de catalizador se acumulan, y en una o varias

corrientes de hidrocarburos suplementarias. Este lodo de aceite puede ser utilizado para la pasivación porque contiene los elementos finos de catalizador de craqueo usado con elevada concentración; de antimonio, o bien los elementos finos de catalizador de craqueo pueden ser separados del aceite y utilizados como agentes de pasivación.

La cantidad de elementos finos de catalizador de craqueo utilizado conteniendo antimonio, que se emplea para la pasivación de metales en un proceso de craqueo, puede variar dentro de amplios límites y depende de la concentración de antimonio sobre los elementos finos de catalizador de craqueo, por una parte, y la concentración de metales en la materia prima que ha de ser craqueada, por otra parte. Por regla general, la cantidad de elementos finos de catalizador de craqueo será tal que la relación ponderal de antimonio, calculada bajo la forma de antimonio elemental, introducida en el proceso por medio de los elementos finos de catalizador de craqueo, respecto al peso de los metales de contaminación introducidos en el proceso por medio de la materia prima, esté incluida en la gama de aproximadamente 0,05 a 2,0.

En el dibujo que se adjunta se representa un esquema de circulación de un modo de realización preferido del proceso según la invención. El aparato incluye dos circuitos de craqueo-regeneración (1 y 2). En el primer circuito de craqueo-regeneración (1), la zona de craqueo (12) y la zona de regeneración (11) están situadas ambas dentro de un recinto, estando ubicada la zona de regeneración (11) en el fondo del recinto, mientras que el reactor o zona de craqueo (12) está situada en la parte superior

del recinto (10). El crudo de destilación primaria se introduce a partir de una fuente de crudo de destilación primaria (4) a través de un precalentador (5) en dos columnas de reacción (13 y 14). El crudo de destilación primaria precalentado, conjuntamente con otros aceites, capta eventualmente catalizador de craqueo regenerado procedente de la zona de regeneración (11) y se somete a una operación de craqueo en contacto con este catalizador en las columnas (13 y 14). El producto craqueado sale del reactor o de la sección de craqueo a través de un sistema de ciclón (15), el cual, en la presente invención se representa como constituido por dos ciclones montados en serie. Los productos hidrocarburos craqueados, conjuntamente con una cierta cantidad de vapor, salen de la zona de reacción o de craqueo (12) por la tubería (16).

El catalizador se desplaza desde la sección de craqueo (12) a través de una zona de separación (17) en la cual se separan todos los hidrocarburos del catalizador de craqueo por medio de un procedimiento de separación por vapor, y a continuación el catalizador es conducido por un tubo (18) a la zona de regeneración (11). Se introduce aire en esta zona de regeneración (11) por medio de anillos de boquillas de aire (19). En esta zona de regeneración (11), el coque es separado por combustión del catalizador gastado y los gases de escape salen del recinto (10) por medio del ciclón (101) y del tubo (102).

Con el objeto de pasivar los metales contenidos en el crudo de destilación primaria situado en el circuito (1) procedente de la fuente de crudo de destilación primaria (4), se mezcla con la materia prima un agente de pasi-

vación conteniendo antimonio procedente de un depósito (6) que contiene el agente de pasivación a través de la tubería (61). El agente de pasivación que se utiliza en los ejemplos que siguen y que es actualmente el preferido es el tri(0,0-di-n-propilditiofosfato)de antimonio.

El segundo circuito de craqueo-regeneración (2) es funcionalmente similar al primer circuito. Sin embargo, el regenerador y el aparato de craqueo están situados en dos recipientes diferentes. El gasoil destinado a este segundo circuito se introduce a partir de una fuente de gasoil (7), a través de un precalentador de gasoil (8) en el reactor de craqueo (22). La mayor parte del gasoil se introduce, a través de la tubería (81), conjuntamente con vapor, que se introduce por medio de la tubería (82), y con catalizador de craqueo regenerado procedente de la tubería (83), en la primera columna (23) del reactor (22). Una pequeña parte del gasoil se introduce, por medio de la tubería (84), eventualmente al mismo tiempo que otros aceites, tales como caeites de reciclado o aceite de decantación, vapor introducido por medio de la tubería (85) y catalizador de craqueo regenerado procedente de la tubería (86) que sale del regenerador por la tubería (87), en la segunda columna (24) del reactor (22). Los productos gaseosos de craqueo de hidrocarburos mezclados salen del reactor de craqueo (22) por medio de un ciclón (25) y de la tubería (26) para de tratamiento ulterior.

El catalizador gastado procedente de las columnas (23 y 24) es extraído de la porción inferior más estrecha del reactor (22) después de pasar a través de una zona de separación por vapor (27) a través de la tubería (28). Se

mezcla una cierta cantidad de aire con el catalizador gas-  
tado separado por vapor, por medio de la tubería (29). En  
el regenerador (21), el catalizador entra en contacto con  
aire introducido por el aro de boquillas (201). El coque  
5 es separado del catalizador por combustión, y los gases  
de combustión salen del regenerador a través de un siste-  
ma de tres ciclones (202), estando los tres ciclones mon-  
tados en serie. El catalizador regenerado sale del regene-  
rador por los orificios de extracción de catalizador (283  
10 y 286), respectivamente.

El producto mezclado de hidrocarburos craqueados  
que sale del primer circuito de craqueo-regeneración (1) a  
través de la tubería (16), es introducido en un fracciona-  
dor principal (3). A partir de este fraccionador se extraen  
15 varias corrientes de hidrocarburo. Una primera corriente  
de hidrocarburo que incluye gasolina e hidrocarburos lige-  
ros se extrae por la tubería (31). Una segunda corriente  
de hidrocarburo que incluye aceite ligero es extraída por  
la tubería (32). Una tercera corriente de hidrocarburo que  
20 incluye aceite pesado se extrae por la tubería (33). Una  
cuarta corriente de hidrocarburo incluyendo aceite de de-  
cantación se extrae por la tubería (34).

A partir del fondo del fraccionador (3), el lodo  
de aceite que consiste esencialmente en elementos finos de  
25 catalizador de craqueo (conteniendo antimonio) y aceite,  
se extrae por la tubería (35). Una parte o la totalidad  
de este lodo de aceite se introduce por la tubería (36),  
conjuntamente con la porción más pequeña de gasoil, en el  
segundo circuito de craqueo-regeneración (2).

30 El agente de pasivación introducido en el primer

1 [ circuito de craqueo-regeneración (1) a partir de la fuen-  
te de antimonio (6), produce una pasivación eficaz de los  
metales contenidos en el crudo de destilación primaria.  
De acuerdo con esta invención, se ha comprobado que los  
5 elementos finos de catalizador de craqueo que salen de  
este primer circuito de craqueo-regeneración constituyen  
eficaces agentes de pasivación para pasivar metales en un  
circuito suplementario de craqueo-regeneración. Este resul-  
tado es sorprendente porque no podía suponerse que el cata-  
10 lizador gastado en el cual el antimonio había servido ya  
como agente de pasivación conjuntamente con la materia  
primaria altamente cargada de metales procedente de la fuen-  
te (4) pudiera todavía tener un efecto ventajoso sobre el  
proceso de craqueo en el circuito (2), utilizando una ma-  
15 teria prima menos fuertemente cargada de metales proceden-  
te de la fuente (7). Estos elementos finos de catalizador  
de craqueo están contenidos en el lodo de aceite proceden-  
te del fraccionador (3) y se introducen como agentes de  
pasivación por medio de la tubería (35 y 36) en la columna  
20 de reactor (24) y por tanto en el circuito de craqueo-rege-  
neración (2).

#### E J E M P L O

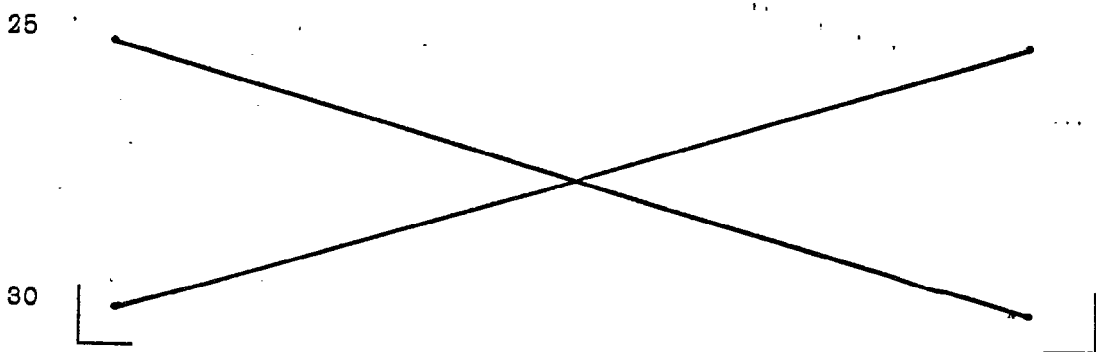
En una instalación del tipo descrito con relación  
al dibujo, en un primer circuito de craqueo-regeneración,  
25 que incluía una unidad de craqueo de aceite pesado, se  
efectuó el craqueo de 4.775.400 litros (30.000 barriles)  
por día de crudo de destilación primaria. El crudo de des-  
tilación primaria era crudo de destilación primaria de  
Texas Occidental y contenía aproximadamente 8 ppm de ní-  
30 quel, aproximadamente 13 ppm de vanadio y aproximadamente

38 ppm de hierro. En la corriente de alimentación de esta unidad de craqueo de aceite pesado, se inyectó para la pasivación tri(0,0-dipropilditiofosfato) de antimonio, disponible en el comercio bajo la marca Vanlube 622 de la Vanderbilt Corp. La producción de hidrógeno, lo mismo que la producción de coque, se redujeron de manera notable por este procedimiento y se incrementó el rendimiento de gasolina.

El producto de hidrocarburo craqueado extraído a partir de esta unidad de craqueo de aceite pesado se introdujo en un separador en el cual esta corriente de producto conteniendo una cierta cantidad de elementos finos de catalizador de craqueo se separó en hidrocarburos esencialmente exentos de elementos finos de catalizador y en un lodo de aceite conteniendo esencialmente la totalidad de los elementos finos de catalizador arrastrados. Aproximadamente el 0,7% en peso de este lodo de aceite estaba constituido por elementos finos de catalizador de craqueo.

Aproximadamente 4.775.400 litros (30.000 barriles) por día de materia prima consistiendo esencialmente en gasoil, aproximadamente 20% en volumen de crudo de destilación primaria, y aproximadamente 5% en volumen del lodo de aceite procedente de la unidad de craqueo de aceite pesado como se ha descrito más arriba, se introdujeron en un segundo proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos incluyendo un circuito de craqueo-regeneración. Este material combinado introducido como materia prima de hidrocarburo principal contenía aproximadamente 2 ppm de níquel, aproximadamente 3 ppm de vanadio y aproximadamente 10 ppm de hierro. Se ha comprobado que la introducción de lodo de

aceite conteniendo los elementos finos de catalizador con antimonio, había dado lugar a una reducción sustancial tanto de la producción de hidrógeno como de la producción de coque en esta segunda unidad. Con el fin de determinar si podía conseguirse una mejora suplementaria de la pasivación de los metales en la unidad de craqueo de gasoil mediante la adición de tri(O,O-dipropilditiofosfato) de antimonio a la materia prima de gasoil, esta composición se añadió a la materia prima en una cantidad correspondiente a 11,8 kg (26 lib) de antimonio añadido cada día. Los resultados de producción de coque e hidrógeno se representan en la siguiente Tabla en la cual la operación 1 se refiere a la producción de coque e hidrógeno cuando los elementos finos de catalizador introducidos por medio del lodo de aceite no contenían antimonio (Operación 1), en la cual los elementos finos de catalizador de craqueo contenían antimonio en una cantidad tal que aproximadamente 23 kg (50 lb) de antimonio elemental se introdujeron en este sistema cada día (Operación 2) y en la cual, además de los 23 kg (50 lib) de antimonio introducidos cada día por medio del lodo de aceite, se introdujo una cantidad suplementaria de 12 kg (26 lib) de antimonio elemental añadiendo ditiofosfato como se ha descrito (Operación 3)



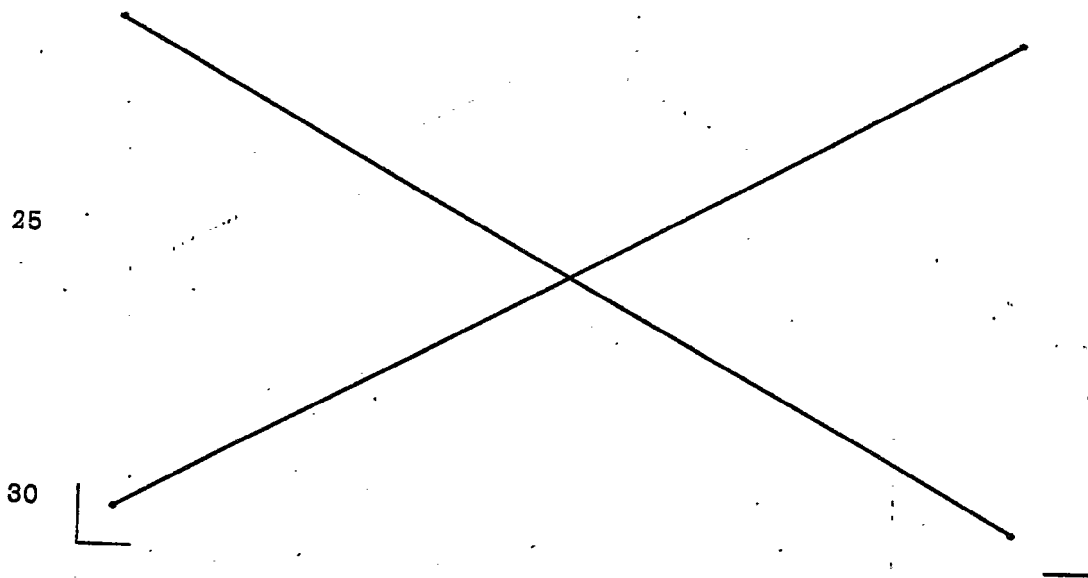
Adición de Antimonio, kg/día (libra/día) a la unidad de craqueo de gasoil

Opera ción	Por medio de lodo de aceite	Mediante adición directa de (nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O) <sub>2</sub> -P-S) <sub>3</sub> Sb	% en peso de coque del mate- rial de ali- mentación	Hidrógeno transforma- do m <sup>3</sup> /l (pies <sup>3</sup> / barril)
5	1	0	7,21	0,0292 (164)
	2	0	6,63	0,0169 (95)
	3	11,7 (26)	6,78	0,0203 (114)

Los resultados que se presentan en la Tabla que antecede demuestran que tanto la producción de coque como la producción de hidrógeno han disminuido notablemente cuando la unidad de craqueo de gasoil ha recibido el agente de pasivación constituido por el lodo de aceite procedente de la unidad de craqueo de aceite pesado que contenía los elementos finos de catalizador de craqueo con antimonio. La adición suplementaria de tri(O,O-dipropilditiofosfato) de antimonio no ha dado lugar a ventajas suplementarias. Sin embargo, esto significa sólomente que el antimonio inyectado en la unidad de craqueo de gasoil por medio del lodo era probablemente suficiente para reducir la producción de coque e hidrógeno y por tanto para incrementar la producción de los productos hidrocarburados útiles. Estos resultados parecen sorprendentes porque los elementos finos de catalizador de craqueo procedentes de la unidad de craqueo de aceite pesado, no sólomente contenían antimonio, sino también habían efectuado una acción de pasivación importante en la cantidad total de catalizador circulando por la unidad de craqueo de gasoil, aunque los elementos finos de catalizador contenidos en el lodo de aceite introducido en la unidad constituyen una cantidad

menor en comparación con la cantidad total de catalizador en circulación. En particular, la cantidad total de catalizador presente en la unidad de craqueo de gasoil es aproximadamente de 544 toneladas métricas (600 tms) de las cuales 5,44 toneladas métricas (6 tons) se cambian cada día. Una cantidad de aproximadamente 1,8 tonelada métrica (2 tons) de elementos finos de catalizador de craqueo se introducen cada día en la unidad de craqueo de gasoil por medio del lodo de aceite.

Los elementos finos de catalizador contenidos en el lodo de aceite han sido estudiados para determinar su contenido de antimonio. Además, se ha determinado el contenido de antimonio de aquellos elementos finos de catalizador que salían del generador conjuntamente con los gases de escape. Por otra parte, se ha determinado el contenido de antimonio del catalizador de equilibrio tanto en la unidad de craqueo de aceite pesado como en la unidad de craqueo de gasoil y, finalmente, se determinó el contenido de metales pesados de ambos catalizadores en equilibrio. Los resultados se reseñan en la siguiente Tabla:



		<u>Unidad de craqueo de aceite pesado</u>	<u>Unidad de craqueo de gasoil</u>
5	Contenido de Sb en los elementos finos de catalizador de craqueo del lodo de aceite	1,4-3% en peso	
	Contenido de Sb en los elementos finos de catalizador de craqueo arrastrados con los gases de escape	0,2-0,21% en peso	
10	Contenido de Sb en el catalizador de regenerador en equilibrio	0,10-0,13% en peso	0,0% en peso
	Contenido de metales pesados del catalizador (Ni, V, Fe)	1,5 en peso	1,3% en peso

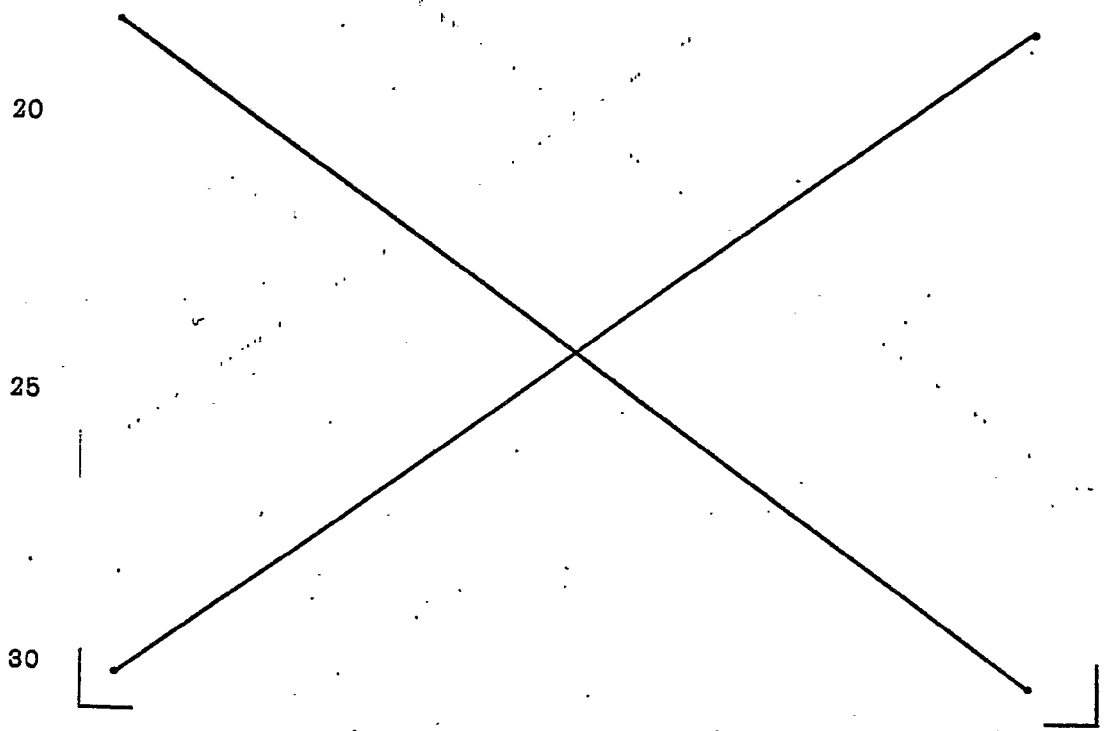
Los resultados de esta Tabla indican otro resultado sorprendente. Los datos indican que el contenido de antimonio de los elementos finos arrastrados en el lodo de aceite es igual aproximadamente a 14-30 veces el contenido de antimonio del catalizador de equilibrio del regenerador. Además, se ha comprobado de manera sorprendente que los elementos finos de catalizador de craqueo arrastrados en los gases de escape, que salen del regenerador, contenían una cantidad importante de antimonio, la cual es, sin embargo, muy inferior a la cantidad de antimonio contenida en los elementos finos de catalizador del lodo de aceite. El motivo de estos resultados imprevistos y sorprendentes que se indican más arriba no se entienden actualmente de manera completa.

Aunque la presente invención ha sido antes descrita detalladamente con relación a la utilización de elementos finos de catalizador usado conteniendo antimonio, procedentes de un proceso de craqueo como agente de pasi-

- [ vación para otro proceso de craqueo, está incluido en el ]  
alcance de la invención la utilización de estos elemen -  
tos finos de catalizador de craqueo conteniendo antimo -  
nio usado, como agente de pasivación en el mismo proceso  
5 de craqueo a partir del cual se han obtenido estos ele -  
mentos finos.

Todo aquello que sea accesorio en la realización  
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modifica-  
ciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas  
10 utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomar-  
se como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos  
que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente  
las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obten-  
15 ción de los oportunos Certificados de Adición complementa-  
rios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo suce-  
sivo pudiera aconsejar la práctica.



REIVINDICACIONES :

1). Procedimiento para el craqueo catalítico de una materia prima a base de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades contaminantes de uno o varios compuestos de metales tales como níquel, vanadio o hierro que modifican de manera perjudicial la actividad del catalizador, en el cual se añaden pequeñas cantidades de antimonio o de un compuesto de antimonio para contrarrestar el efecto de dichos compuestos contaminantes, separándose los elementos finos del catalizador de la masa principal de catalizador, **c a r a c t e r i z a d o** porque dichos elementos finos se inyectan en el mismo sistema de reacción de craqueo catalítico o en un sistema de reacción de craqueo catalítico diferente del tipo descrito.

2). Procedimiento para el craqueo catalítico de una materia prima a base de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades contaminantes de uno o varios compuestos de metales, según la reivindicación 1), caracterizado porque dichos elementos finos se recuperan bajo la forma de una suspensión en una fracción del producto craqueado.

3). Procedimiento para el craqueo catalítico de una materia prima a base de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades contaminantes de uno o varios compuestos de metales, según la reivindicación 1), caracterizado porque los elementos finos se recuperan de un gas efluente procedente del sistema de craqueo.

4). Procedimiento para el craqueo catalítico de una materia prima a base de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades contaminantes de uno o varios compuestos de metales, según cualquiera de las reivindicaciones

1) a 3) caracterizado porque el catalizador es un catalizador que contiene sílice.

5 5). Procedimiento para el craqueo catalítico de una materia prima a base de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades contaminantes de uno o varios compues -  
10 tos de metales de craqueo, según cualquiera de las reivin dicaciones 1) a 4), en el cual el proceso de craqueo con siste en poner en contacto una primera materia prima a base de hidrocarburos, en una primera zona de craqueo de un primer circuito de craqueo-regeneración, que incluye una primera zona de craqueo y una primera zona de regene ración, con un primer catalizador de craqueo, en condicio nes de craqueo de hidrocarburos y en presencia de antimonio o de un compuesto de antimonio, para formar una prime ra mezcla de hidrocarburos craqueados que se extrae de di cha primera zona de craqueo, en el cual dicho primer cata lizador de craqueo procedente de dicha primera zona de craqueo se pone en contacto, en una primera zona de rege neración, con un gas que contiene oxígeno libre, en con diciones de regeneración, para formar el primer cataliza dor de craqueo regenerado, en el cual los elementos finos de catalizador usado conteniendo antimonio se separan del catalizador en dicho primer circuito; en el cual, en un segundo circuito de craqueo-regeneración que incluye una  
15 20 segunda zona de craqueo y una segunda zona de regeneración se pone en contacto una segunda materia prima a base de hidrocarburos, en dicha segunda zona de craqueo en condi ciones de craqueo, con un segundo catalizador de craqueo para formar una segunda mezcla de hidrocarburos craqueados  
25 30 que se extrae de dicha segunda zona de craqueo, en el cual

dicho segundo catalizador de craqueo procedente de dicha segunda zona de craqueo se pone en contacto en dicha segunda zona de regeneración con un gas que contiene oxígeno libre en condiciones de regeneración para formar un segundo catalizador de craqueo regenerado, caracterizado porque, por lo menos una parte de dichos elementos finos se inyectan en el catalizador en dicho segundo circuito.

6). Procedimiento para el craqueo catalítico de una materia prima a base de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades contaminantes de uno o varios compuestos de metales, según la reivindicación 5), caracterizado porque la primera materia prima a base de hidrocarburos está constituida por un crudo de destilación primaria y la segunda materia prima a base de hidrocarburo es un gasoil.

7). Procedimiento para el craqueo catalítico de una materia prima a base de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades contaminantes de uno o varios compuestos de metales, según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el compuesto de antimonio añadido es un tri(0,0-dihidrocarbilditiofosfato) de antimonio.

8). "PROCEDIMIENTO PARA EL CRAQUEO CATALÍTICO DE UNA MATERIA PRIMA A BASE DE HIDROCARBUROS CONTENIENDO PEQUEÑAS CANTIDADES CONTAMINANTES DE UNO O VARIOS COMPUESTOS DE METALES".

-.-.-.-.-.-

Todo según queda expuesto y reivindicado en la

- presente Memoria, que consta de veintisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujo que con la misma se acompaña.

MADRID, 15 de Febrero de 1.978.

5

P.A.

*Manuel Polo*  
*Arce*

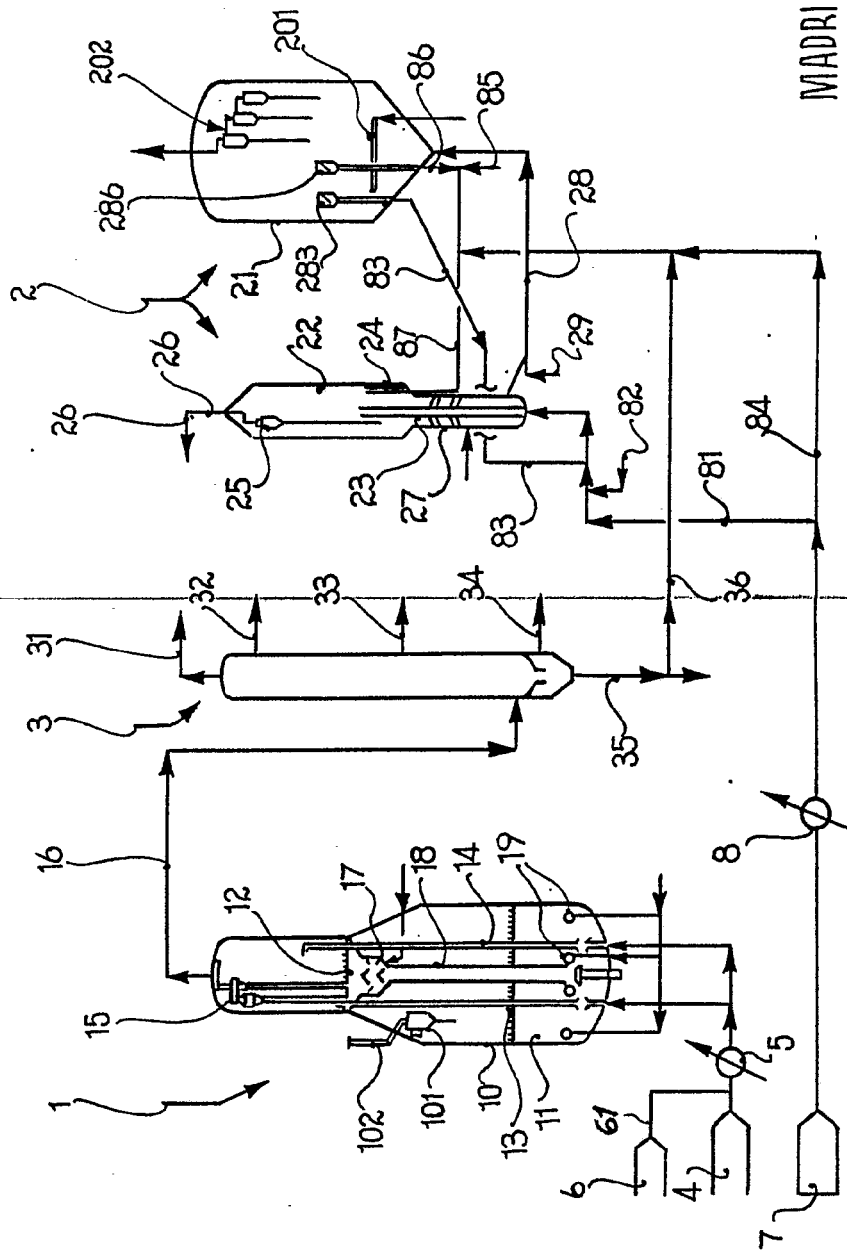
10

15

20

25

30

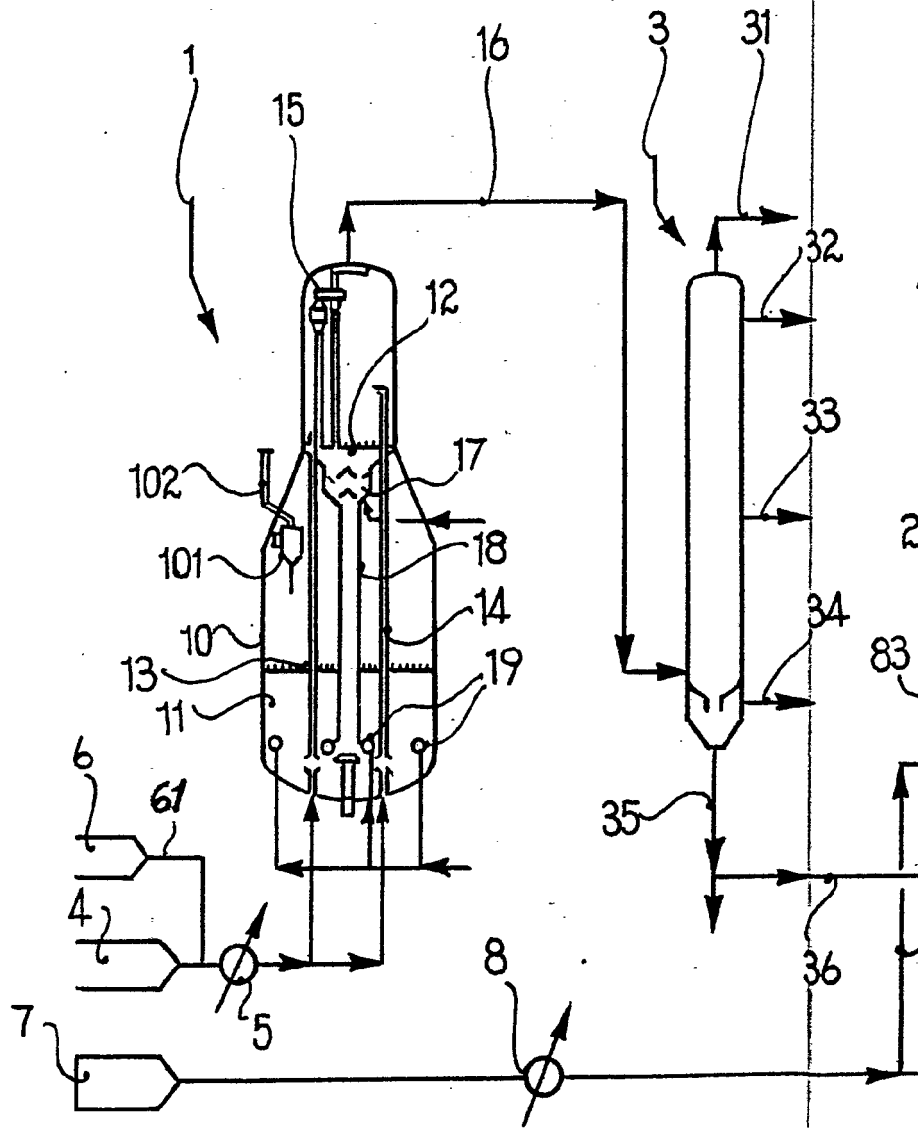


MADRID, 15 FEB. 1978

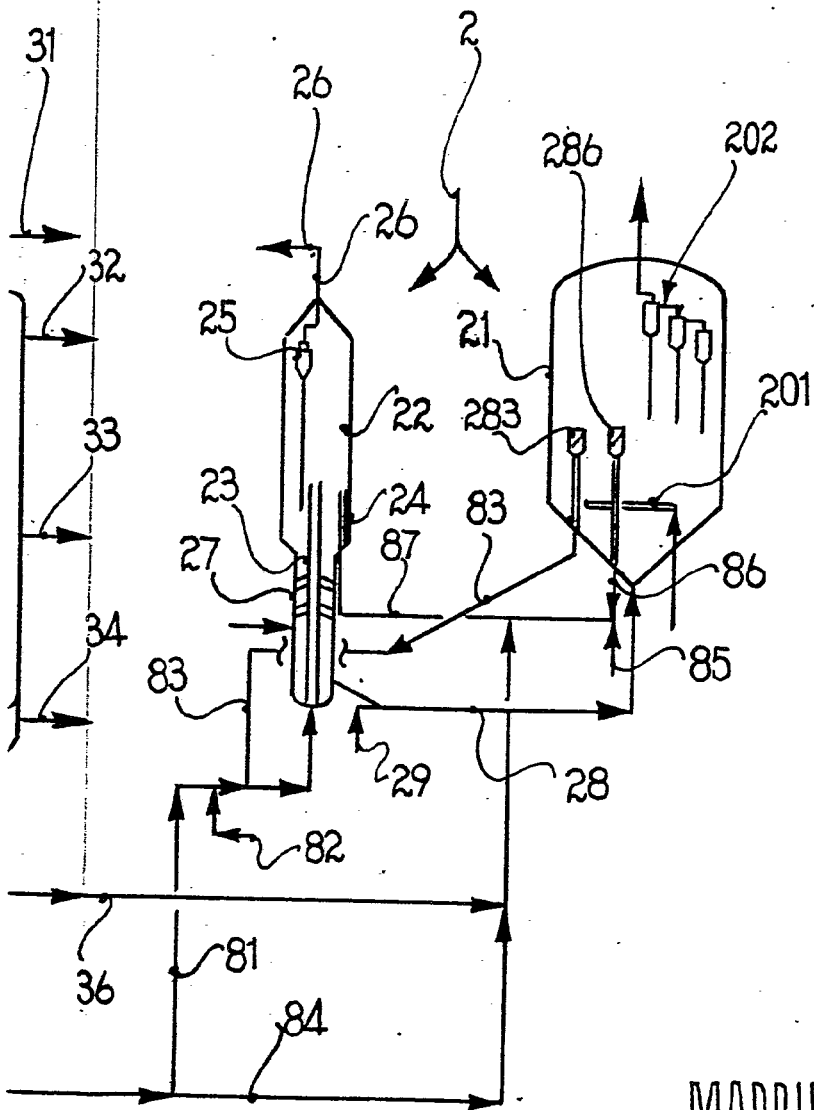
*Miguel Ángel*  
P.F.

ESCALA VARIABLE

# PHILLIPS PETROLEUM COMPANY



ESCALA VARIABLE



MADRID, 15 FEB. 1978

*Modesto Polo*  
P.F.

A large, stylized handwritten signature or scribble that overlaps the printed name and extends downwards and to the right.