

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

10 ES	11	NUMERO	474430	10 AI
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	23 OCTUBRE 1.978	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
845.184	25 Octubre 1.977	EE.UU. de Norteamerica.
941.896	12 Septiembre 1.978	EE.UU. de Norteamerica.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
	C10G	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE CRACKING CATALITICO DE HIDROCARBUROS".		
71 SOLICITANTE (ES)		
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.		
72 INVENTOR (ES)		
Brent Joseph Bertus, Dwight Lamar McKay.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

Sustancias hidrocarbonadas con hidrocarburos de mayor peso molecular se someten a proceso de cracking haciéndolas entrar en contacto, a alta temperatura, con un catalizador del cracking, obteniéndose como productos de la destilación gasolina y combustibles hidrocarbonados de más alto punto de ebullición, tales como keroseno, gas oil, petróleo lampante y similares. Sin embargo, durante el proceso de cracking se deteriora gradualmente el catalizador, debido, entre otras razones, al depósito de metales contaminantes (vanadio, níquel, hierro, cobre y cobalto entre otros) sobre el catalizador, dando como resultado una mayor producción de hidrógeno y coque y una menor actividad catalítica para el cracking. Además, estos metales reducen la conversión de hidrocarburos a gasolina y combustibles hidrocarbonados de mayor punto de ebullición. Por consiguiente, es necesario un nuevo proceso de cracking o un mejor catalizador para el mismo, que elimine o disminuya el efecto deletéreo de estos metales contaminantes.

En las figuras 1) - 9), se representa gráficamente la relación entre el cociente catalizador/peso del petróleo y cada uno de los factores/rendimiento en gasolina, conversión, producción de hidrógeno y producción de coque para diversos catalizadores, algunos de ellos con distintas concentraciones de antimonio y/o estaño y otros sin antimonio ni estaño.

En todas las indicadas figuras se representan gráficas designadas como sigue:

- 1.- Conversión, volumen en % de la alimentación.
- 2.- Gasolina, volumen en % de la alimentación.
- 3.- Hidrógeno, SCF/bbl convertido de la alimentación.

4.- Coque, % en peso de la alimentación.

6.- Relación catalizador/aceite.

Las partes en peso del elemento por 100 partes en peso del catalizador X quedan señaladas en la figura

5 1) por niveles en los cuales:

La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0

La línea b) tiene el valor Sn 0, Sb 0,10

La línea c) tiene el valor Sn 0,01, Sb 0

La línea d) tiene el valor Sn 0,01, Sb 0,10; y

10 El vértice g) tiene el valor Sn 0,01, Sb 0,10.

En la figura 2) las mismas partes en peso para igual catalizador, quedan señaladas como sigue:

La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0

La línea b) tiene el valor Sn 0,10, Sb 0

15 La línea c) tiene el valor Sn 0, Sb 0,05

El vértice g) tiene el valor Sn 0,10, Sb 0,01.

En la figura 3) las mismas partes en peso para igual catalizador, quedan señaladas así:

La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0

20 La línea b) tiene el valor Sn 0, Sb 0,05

La línea c) tiene el valor Sn 0,01, Sb 0

La línea d) tiene el valor Sn 0,05, Sb 0,05

La línea e) tiene el valor Sn 0,10, Sb 0

25 En la figura 4) las mismas partes en peso para igual catalizador, quedan marcas como:

La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0

La línea b) tiene el valor Sn 0,50, Sb 0

La línea c) tiene el valor Sn 0, Sb 0,50

El vértice g) tiene el valor Sn 0,50, Sb 0,50.

30 En la figura 5) las mismas partes en peso para

- el mismo catalizador, se señalan como:

- La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0
- La línea b) tiene el valor Sn 0,10, Sb 0
- La línea c) tiene el valor Sn 0, Sb 0,10
- 5 La línea d) tiene el valor Sn 0,05, Sb 0,05.

En la figura 6) las mismas partes en peso para igual catalizador, se designan como:

- La línea a) tiene el valor Sn 0, Sn 0
- La línea b) tiene el valor Sn 1,00, Sb 0
- 10 La línea c) tiene el valor Sn 0, Sb 1,00
- El vértice g) tiene el valor Sn 0,50, Sb 0,50.

En la figura 7) las mismas partes en peso del catalizador X, se designan como:

- La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0
- 15 La línea b) tiene el valor Sn 0,10, Sb 0
- La línea c) tiene el valor Sn 0,50, Sb 0
- La línea d) tiene el valor Sn 0,01, Sb 0,10
- La línea e) tiene el valor Sn 0,50, Sb 0
- La línea f) tiene el valor Sn 0, Sb 0,10
- 20 El vértice g) tiene el valor Sn 0,10, Sb 0,01.
- El círculo h) tiene el valor Sn 0,01, Sb 0,10.

En la figura 8) las mismas partes en peso del catalizador Y, se designan como:

- La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0
- 25 La línea d) tiene el valor Sn 0,002, Sb 0,02
- El vértice g) tiene el valor Sn 0, Sb 0,02
- El círculo h) tiene el valor Sn 0,002, Sb 0.

En la figura 9), las mismas partes en peso para igual catalizador, se designan como:

- 30 La línea a) tiene el valor Sn 0, Sb 0

La línea b) tiene el valor Sn 0, Sb 0,011

La línea c) tiene el valor Sn 0,011, Sb 0

La línea d) tiene el valor Sn 0,001, Sb 0,01.

De acuerdo con este descubrimiento, hemos ha-
5 llado que se pueden eliminar o reducir los efectos des-
favorables del níquel, vanadio, hierro, cobre y/o cobal-
to u otros metales contaminantes sobre catalizadores
del cracking haciendo entrar en contacto a dicho catali-
zador con (A) cierta cantidad de antimonio y compues-
10 tos en que entre antimonio en la cantidad suficiente
para mejorar al menos parcialmente dicho catalizador
del cracking, seleccionado del grupo por su mayor acti-
vidad catalítica, mayor rendimiento en combustibles líqui-
dos, disminución en la producción de coque y en la de hi-
15 drógeno, y (B) cierta cantidad de estaño y compuestos en
que entre estaño en la cantidad suficiente para provocar
un aumento en, como mínimo, la citada mejora, superior
al que la misma cantidad de estaño y compuestos del mis-
mo producirían en el citado catalizador en ausencia de
20 antimonio y/o compuestos del mismo. Generalmente el com-
puesto de antimonio se encontrará presente en cantidad
suficiente para que su porcentaje en o sobre el cataliza-
dor del cracking sea al menos el 0,0001%, más comunmente
el 0,005%, preferentemente el 0,01% como mínimo y a ser
25 posible al menos el 0,05% en peso. Este porcentaje se
basa en el peso del catalizador antes de su tratamiento
con antimonio y con estaño o con compuestos de alguno de
los mismos. Análogamente, la cantidad de antimonio uti-
lizada será un porcentaje en peso inferior al 8%, general-
30 mente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1% y a

ser posible inferior al 0,8%, basado en el peso del catalizador del cracking antes de su tratamiento con antimonio y estaño o con compuestos de los mismos. En general, el componente de estaño se encontrará presente en cantidad suficiente para representar un porcentaje en peso de al menos el 0,0001%, generalmente al menos el 0,0005%, preferentemente al menos el 0,001% y a ser posible al menos el 0,005% basado en el peso del catalizador del cracking antes de su tratamiento con antimonio y estaño o con compuestos de los mismos. Análogamente, la cantidad de estaño empleada representa un porcentaje en peso generalmente inferior al 8%, más generalmente inferior al 2%, preferentemente inferior al 1% y a ser posible inferior al 0,8%, referido al peso del catalizador del cracking antes de su tratamiento con antimonio y estaño o con compuestos de los mismos. Aunque se puede emplear cualquier relación antimonio/estaño en peso que produzca mejora, generalmente será del orden de 0,001:1 á 1000:1, más frecuentemente entre 0,01:1 á 100:1. Generalmente se prefiere una relación en peso antimonio/ estaño entre 0,05:1 y 50:1, siendo preferible unos valores entre 2:1 y considerándose el óptimo entre 5:1 y 15:1.

Mediante la adición de antimonio y estaño al catalizador del cracking de acuerdo con el presente descubrimiento, ya sea antes, durante o después de su utilización, se consigue al menos una mejora en su actividad catalítica, un incremento en el rendimiento de gasolina o combustibles hidro carbonados de más alto puntos de ebullición (por ejemplo, keroseno, gas oil, petróleo lampante y similares), una disminución en la producción de coque

y en la de hidrógeno.

De acuerdo con la teoría del presente descubrimiento, se preparó un nuevo catalizador del cracking poniendo en contacto un catalizador convencional del cracking con antimonio y estaño en la cantidad y forma descritas a continuación.

De acuerdo también con la teoría del presente descubrimiento, se preparó un nuevo agente para el tratamiento del catalizador del cracking, consistente básicamente en una mezcla de antimonio y estaño, ya sea como metales puros o como compuestos o mezclas de los mismos, siendo la relación en peso antimonio/estaño la adecuada para producir una pasivación de los metales contaminantes depositados sobre el catalizador del cracking superior a la suma de los efectos individuales de pasivación del antimonio y el estaño. De peor a mejor, las relaciones más generales son entre 0,001:1 y 1000:1, entre 0,01:1 y 100:1 entre 0,05:1 y 50:1, entre 2:1 y 20:1 y como óptimo, entre 5:1 y 15:1.

El término "catalizador del cracking" en la acepción utilizada se refiere a materiales catalizadores, usados o nuevos, empleados para el cracking de cadenas hidrocarbonadas sin necesidad de adicionar hidrógeno. El catalizador del cracking aludido puede ser cualquier catalizador del cracking convencional. El término "catalizador del cracking no modificado" en la acepción utilizada se refiere a cualquier catalizador del cracking que no haya sido modificado por contacto con antimonio ni con estaño.

Dichos materiales catalizadores del cracking

pueden ser cualquier catalizador del cracking convencional utilizado en el cracking catalítico de hidrocarburos cuyo punto de ebullición sea superior a 400°F (204°C) para la producción de gasolina, combustibles para motores, agentes aditivos y productos ligeros de la destilación. Estos catalizadores convencionales suelen contener sílice o sílice-alúmina, asociados frecuentemente a materiales zeolíticos. Estos materiales zeolíticos pueden ser de origen natural, o bien pueden haber sido producidos por métodos convencionales de intercambio iónico, como para producir iones metálicos que mejoren la actividad del catalizador. Los catalizadores de sílice-alúmina modificados con zeolita resultan particularmente útiles en este descubrimiento. Como ejemplos de catalizadores del cracking en o a los cuales se puede incorporar antimonio y estaño se pueden citar catalizadores del cracking de hidrocarburos obtenidos mediante la mezcla de un gel óxido inorgánico con un aluminosilicato, así como composiciones aluminosilicadas fuertemente ácidas como resultado del tratamiento con un medio fluido que contenga al menos un catión metálico de un lantánido y un ion hidrógeno, o un ion capaz de transformarse en ion hidrógeno. El material catalítico empleado se hallará generalmente en forma de partículas de tamaño más frecuente entre 10 y 200 micras.

En caso necesario, el catalizador del cracking puede contener un iniciador de la combustión, como platino o cromo.

El nuevo material catalítico del cracking utilizado en el presente descubrimiento carece prácticamente de níquel, vanadio, hierro, cobre y cobalto. Concretamen-

(y preferentemente) los contenidos de níquel, vanadio, hierro y cobre del material nuevo catalizador del cracking que constituye la mayor parte del nuevo catalizador del cracking objeto del presente descubrimiento son los siguientes:

Níquel	0 á 0,02 % en peso
Vanadio	0 á 0,06 % en peso
Hierro	0 á 0,8 % en peso
Cobre	0 á 0,02 % en peso

Los porcentajes en peso de esta tabla se refieren al peso total del material catalizador del cracking nuevo incluyendo los metales níquel, vanadio, hierro y cobre, pero excluyendo los agentes modificantes adicionales (antimonio y estaño). Los contenidos de estos metales en el catalizador del cracking se pueden determinar por métodos standard, por ejemplo, espectroscopía de absorción atómica o por espectroscopía por fluorescencia de rayos X.

Los materiales catalizadores del cracking pueden variar respecto a su volumen de poros y a su superficie útil. Sin embargo, generalmente el nuevo catalizador del cracking tendrá un volumen de poros del orden de 0,1 a 1 ml/g. Su relación superficie/peso oscilará generalmente entre 50 y 500 m²/g.

El catalizador modificado objeto del presente descubrimiento consiste esencialmente en un catalizador del cracking convencional con una cantidad modificante o inductora de pasivación de antimonio y de estaño en el mismo o sobre el mismo. La cantidad de antimonio y estaño es generalmente tal que se deposita en el catalizador un por-

centaje en peso de antimonio de 0,0001 a 8%, más generalmente alrededor de 0,005 a aproximadamente 2, preferentemente aproximadamente 0,01 a 1 y a ser posible aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,8, y para el estaño unos
5 porcentajes aproximados en peso generalmente de 0,0001 a 1%, más generalmente de 0,0005 a 2%, preferentemente de 0,001 a 1% y a ser posible de 0,001 a 0,8%. Estos porcentajes se refieren al peso del catalizador del cracking antes de su tratamiento por antimonio o estaño o por compuestos de los mismos. La cantidad idónea de antimonio y estaño sobre el catalizador variará en función del nivel efectivo de metales contaminantes sobre el catalizador, siendo crecientes los valores de antimonio y estaño para valores crecientes de metales contaminantes.

15 No es fundamental la forma en que el catalizador del cracking convencional se pone en contacto con los agentes modificantes antimonio y estaño. Por ejemplo, se pueden mezclar los agentes finamente divididos con el catalizador del cracking convencional de cualquiera de las
20 formas ordinarias, por ejemplo mediante amasado, remoción, agitación, etc. Análogamente los agentes modificantes pueden ser disueltos o dispersados en un líquido adecuado, por ejemplo, agua, hidrocarburo o ácido diluido, dependiendo en parte de los agentes modificantes empleados. La
25 solución o dispersión resultante se puede emplear para impregnar el catalizador convencional del cracking, volatilizándolo a continuación el líquido, o bien pueden precipitarse los agentes modificantes sobre el catalizador a partir de disoluciones de dichos agentes en distintas formas
30 químicas, eliminando a continuación el disolvente. Si

se desea, se pueden disolver o dispersar los agentes modificantes en la sustancia hidrocarbonada que se someterá al proceso de cracking, entrando los agentes modificantes en contacto con el catalizador casi al mismo tiempo que la sustancia. Análogamente, si se desea se puede exponer el catalizador del cracking a los agentes modificantes en forma de vapor para que queden depositados sobre el catalizador. Como es lógico, se pueden combinar distintos métodos para lograr la modificación del catalizador con los agentes del tratamiento. La adición de los agentes modificantes puede ser continua o intermitente en función de las necesidades de cada caso. El agente modificante puede ser adicionado al catalizador bien directamente o bien mediante la sustancia hidrocarbonada durante un primer período, añadiendo a continuación el segundo agente modificante directamente al catalizador o mediante la sustancia hidrocarbonada.

Aunque la relación agentes del tratamiento/catalizador convencional del cracking puede variar entre amplios límites, dependiendo en parte de la concentración de metales contaminantes en el catalizador y en la sustancia hidrocarbonada que se someterá a tratamiento de cracking, los agentes del tratamiento se usarán generalmente en la proporción aproximada de 0,0001, más generalmente aproximadamente 0,005, preferentemente aproximadamente 0,01 y a ser posible aproximadamente 0,05 partes en peso de antimonio por cada 100 partes en peso del catalizador convencional del cracking, es decir, incluyendo cualquier metal contaminante en el catalizador, pero excluyendo los agentes del tratamiento. Estos agentes se utilizarán en la

cantidad suficiente para representar un porcentaje aproximado en peso de estaño respecto al catalizador convencional del cracking generalmente de al menos un 0,0001%, más generalmente al menos un 0,0005%, preferentemente al menos un 0,001% y a ser posible al menos un 0,005%. Análogamente, los agentes del tratamiento se usarán en la cantidad suficiente para representar un porcentaje en peso de antimonio y estaño respecto al peso del catalizador convencional del cracking de generalmente menos del 8%, más generalmente menos del 2%, preferentemente menos del 1% y a ser posible menos del 0,8%.

No es fundamental la forma en que se encuentre presente el antimonio en o sobre el catalizador del cracking ni el método utilizado para la preparación de los catalizadores que contienen antimonio/estaño. Se puede emplear cualquier compuesto de antimonio que produzca la pasivación de los metales contaminantes depositados sobre un catalizador del cracking. Por consiguiente, son fuentes útiles de antimonio el mismo en estado puro, compuestos inorgánicos de antimonio y compuestos orgánicos de antimonio, así como mezcla de dos o más de cualquiera de las fuentes citadas. El término "antimonio" se refiere generalmente a cualquiera de las fuentes de antimonio citadas. Como ejemplos de algunos compuestos inorgánicos de antimonio útiles se pueden citar óxidos de antimonio, tales como el trióxido, tetróxido o pentóxido de antimonio; sulfuros de antimonio, tales como el trisulfuro y penta-sulfuro de antimonio; selenuros de antimonio, tal como el triselenuro de antimonio; telururos de antimonio, tal como el tritelururo de antimonio; sulfatos de antimonio,

— como el trisulfato de antimonio; ácidos antimónicos, como
el ácido metaantimónico, ortoantimónico y piroantimónico;
haluros de antimonio, como el trifluoruro de antimonio,
tricloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, triiodu
5 ro de antimonio, pentafluoruro de antimonio y pentacloru-
ro de antimonio; haluros de antimonilo, como el cloruro
de antimonilo y el tricloruro de antimonilo; antimonuros
como el antimonuro de indio, y muchos más. De entre los
10 compuestos inorgánicos de antimonio, se prefieren los que
no llevan halógeno en su molécula. A pesar de que los
compuestos orgánicos de antimonio utilizados en la prepa-
ración de catalizadores que contengan antimonio/estaño
llevan en su molécula entre 3 y 54 átomos de carbono por
razones de economía y disponibilidad, también se pueden
15 aplicar compuestos orgánicos de antimonio con distinto
número de átomos de carbono, como por ejemplo polímeros
orgánicos conteniendo antimonio. Además de carbono e hi-
drógeno, los compuestos orgánicos de antimonio pueden te-
ner otros elementos, tales como oxígeno, azufre, nitróge-
20 no, fósforo, etc. Como ejemplos de compuestos orgánicos
de antimonio que se pueden usar en la preparación de ca-
talizadores con antimonio/estaño se pueden citar carboxi-
latos de antimonio, como el triformato de antimonio,
trioctato de antimonio, triacetato de antimonio, tridode-
25 canato de antimonio, trioctadecanoato de antimonio, tri-
benzoato de antimonio y tri-ciclohexanocarboxilato;
tiocarboxilatos de antimonio, como el tritioacetato de
antimonio, tri-ditioacetato de antimonio y el tri-ditio
30 pentanoato de antimonio; tiocarbonatos de antimonio,
como el tri-O-propilditiocarbonato de antimonio; carbo-

atos de antimonio, como el tri-etilcarbonato de antimonio; compuestos trihidrocarbilarantimónicos, como el trifenilantimonio; óxidos trihidrocarbilarantimónicos, como el óxido trifenilantimónico; sales antimónicas de compuestos tiofénicos como el tri-tiofenóxido de antimonio; sulfonatos de antimonio, como el tri-bencenosulfonato de antimonio y el tri-p-toluenosulfonato de antimonio; carbamatos de antimonio, como el tri-dietilcarbamato de antimonio; tiocarbamatos de antimonio, como el tri-dipropilditiocarbamato de antimonio, tri-fenilditiocarbamato de antimonio y tri-butiltiocarbamato de antimonio; fosfitos de antimonio, como el tri-difenilfosfito de antimonio; fosfatos de antimonio, como el tri-dipropilfosfato de antimonio; tiosfosfatos de antimonio, como el tri-O,O-dipropiltiofosfato de antimonio y el tri-O,O-dipropilditiofosfato de antimonio, etc. El último compuesto también se conoce por el nombre de tri-O,O-dipropilfósforoditioato de antimonio, y constituye la fuente preferida de antimonio, debido en parte a su solubilidad en hidrocarburos y a su disponibilidad en el mercado. También se pueden emplear mezclas de dos o más compuestos adecuados de antimonio.

No es fundamental ni la forma en que se encuentre el estaño en o sobre el catalizador del cracking ni el método empleado en la preparación de los catalizadores con antimonio/estaño. Se puede utilizar cualquier compuesto de estaño que iduzca los efectos de tipo pasivante del antimonio. Es decir, son fuentes válidas de estaño tanto el estaño puro como sus compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos. El término "estaño" en la acepción empleada se refiere generalmente a una cualquiera de las fuentes

aceptables de estaño. Como ejemplos de algunos compuestos inorgánicos de estaño utilizables se pueden citar óxidos de estaño, como el estannoso y el estánnico; sulfuros de estaño, como el sulfuro estannoso y el sulfuro estánnico; selenuros de estaño, como el selenuro estannoso y el selenuro estánnico; telururos de estaño, como el telururo estannoso; sulfatos de estaño, como el sulfato estannoso y el sulfato estánnico; ácidos estánnicos, como los ácidos metastánnico y tiostánnico; haluros de estaño, como el fluoruro estannoso, cloruro estannoso, bromuro estannoso, ioduro estannoso, fluoruro estánnico, cloruro estánnico, bromuro estánnico y ioduro estánnico, fosfatos de estaño, como el fosfato estánnico; oxihaluros de estaño, como el oxiclорuro estannoso y el oxiclорuro estánnico, etc.

De entre los compuestos inorgánicos de estaño se prefieren como fuentes del mismo los que no contienen halógeno o silicón. A pesar de que los compuestos orgánicos de estaño utilizados en la preparación de catalizadores que contengan antimonio/estaño tienen preferentemente en su molécula entre 2 y 48 átomos de carbono, por razones de economía y disponibilidad, también se pueden aplicar compuestos orgánicos con distinto número de átomos de carbono, como por ejemplo, polímeros orgánicos conteniendo estaño.

Además de carbono e hidrógeno, los compuestos orgánicos de estaño pueden contener en su molécula átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, etc. Como ejemplos de algunos compuestos orgánicos de estaño válidos para la preparación de catalizadores con antimonio/estaño se pueden citar carboxilatos de estaño, como el formiato estannoso, acetato estannoso, butirato estannoso, octato estannoso,

- [decanoato estannoso, oxalato estannoso, benzoato estannoso
y ciclohexanocarboxilato estannoso; triocarboxilatos de
estaño, como el tioacetato estannoso y el ditioacetato
estannoso; bis(hidrocarbilo mercaptoalcanoatos) de dihidro
5 carbilestaño, como el dibutilestaño bis (isooctilmercap-
toacetato) y el dipropilestaño bis (butil mercaptoacetato);
tiocarbonatos de estaño, como el O-etil-ditioarbonato
estannoso; carbonatos de estaño, como el propilcarbonato
estannoso; compuestos de tetrahidrocarbilestaño, como el
10 tetrabutilestaño, tetraoctilestaño, tetradodecilestaño y
tetrafenilestaño; óxidos dihidrocarbilestaños, como el
óxido de dipropilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de
dioctilestaño y óxido de difenilestaño; dihidrocarbilesta
ño bis (hidrocarbilo mercapturo)s, como el dibutilestaño
15 bis (dodecil mercapturo); sales de estaño de compuestos
fenólicos, como el tiofenóxido estannoso; sulfonatos de
estaño, como el bencenosulfonato estannoso y el p-tolueno
sulfonato estannoso; carbamatos de estaño, como el dietil
carbamato estannoso; tiocarbamatos de estaño, como el
20 propiltiocarbamato estannoso y el dietilditiocarbasmato
estannoso; fosfitos de estaño, como el difenil fosfito
estannoso; fosfatos de estaño, como el dipropil fosfato
estannoso; tiofosfatos de estaño, como el O,O-dipropil
tiofosfato estannoso, O,O-dipropil ditiofosfato estannoso
25 y el O,O-dipropil ditiofosfato estánnico; dihidro-carbi
lestaño bis (O,O-dihidrocarbilo tiofosfato)s, como el
dibutilestaño bis(O,O-dipropilditiofosfato), etc. Se pue-
den emplear mezclas de dos o más sustancias adecuadas que
contengan estaño. Las sustancias preferidas son el dibuti
30 [lestaño bis (isooctil mercaptoacetato) y el O,O-dipropil]

ditiofosfato estánnico, debido en parte a su solubilidad en hidrocarburos y a su compatibilidad con el tri-0,0-di propilditiofosfato de antimonio. Otra ventaja es la disponibilidad comercial del dibutilestaño bis (isooctil mercaptoacetato).

Dado que la finalidad principal del antimonio y el estaño sobre el material catalítico es la de impedir o mitigar los efectos indeseables (que se producirían sin su presencia) de los metales contaminantes, especialmente la mayor producción de hidrógeno y de coque y el menor rendimiento en gasolina o combustibles hidrocarbonados de mayor punto de ebullición, tales como keroseno, gas oil y petróleo lampante, motivados por la presencia de dichos metales contaminantes, es esencial que las fuentes de antimonio y estaño utilizadas e incorporadas a o sobre el catalizador del cracking estén totalmente exentas de dichos metales contaminantes. Por consiguiente, las fuentes de antimonio y estaño no deben contener trazas de níquel, de vanadio, de hierro, de cobre, de cobalto ni de otros metales contaminantes.

Se puede preparar el catalizador conteniendo antimonio/estaño poniendo en contacto el material convencional catalizador del cracking con una mezcla formada por un agente con antimonio y otro con estaño, o bien se puede poner en contacto el catalizador convencional del cracking con individualmente con los agentes con antimonio y estaño por separado, en fases distintas, con o sin paso intermedio, tal como calentamiento o la eliminación de un disolvente. Es decir, el catalizador convencional del cracking puede ponerse en contacto con ambos agentes

del tratamiento simultáneamente, o bien primero con un agente y posteriormente con el otro. Antes o durante su utilización en el proceso de cracking, se calienta el catalizador conteniendo antimonio/estaño a una elevada temperatura, por ejemplo, del orden de aproximadamente 800°F (427°C) a aproximadamente 1.500°F (816°C), en atmósfera oxidante o reductora. Dicho calentamiento puede tener lugar en la torre para el cracking catalítico, en el regenerador del catalizador o en un recipiente distinto de los citados. Es decir, el catalizador conteniendo antimonio/estaño puede prepararse a partir del ya utilizado o, preferentemente, a partir de un nuevo catalizador convencional del cracking, mezclando este catalizador convencional con el agente con antimonio y con el agente con estaño, como mezcla o por separado, en presencia de un disolvente o sin el mismo, con eliminación del disolvente, si se ha utilizado, mediante calentamiento a elevada temperatura o sin calentamiento, pudiéndose utilizar el catalizador resultante como catalizador fabricado para el proceso del cracking, siendo preferible adicionar este catalizador al regenerador del catalizador. Para tener la garantía de obtener un resultado satisfactorio, se añaden a la sustancia hidrocarbonada a medida que se carga en la torre para el cracking catalítico los agentes del tratamiento de antimonio y de estaño, conjuntamente o por separado, como tales o preferentemente disueltos o dispersados en un líquido adecuado; los agentes del tratamiento se adicionan con la velocidad precisa para que se mantenga la concentración de antimonio en o sobre el catalizador generalmente en un

porcentaje en peso de aproximadamente 0,0001 a aproximada-
mente 8%, más generalmente entre aproximadamente 0,005% a
aproximadamente 2%, preferentemente entre aproximadamente
0,01% a aproximadamente 1% y a ser posible entre aproxima-
5 damente 0,01% a aproximadamente 8%, refiriéndose estos
porcentajes al peso del catalizador del cracking antes de
su tratamiento con antimonio y estaño o con compuestos de
los mismos. Análogamente, los agentes del tratamiento se
adicionan con la velocidad precisa para que se mantenga la
10 concentración de estaño en o sobre el catalizador entre
unod valores aproximados generalmente de 0,0001% a 8%, más
generalmente entre 0,0005% y 2%, preferentemente entre
0,001% y 1% y a ser posible entre 0,001 a 0,8% en peso,
refiriéndose estos porcentajes a la misma base que en el
15 caso del antimonio. Se obtienen resultados ligeramente
inferiores adicionando los agentes del tratamiento de an-
timonio y estaño directamente a un chorro de catalizador
en el proceso de cracking. En la actualidad es preferible
que el catalizador del cracking entre en contacto con la
20 fuente de estaño in situ en el sistema del reactor del
cracking. Si se adiciona el componente con el agente de
estaño al catalizador del cracking fuera del sistema del
reactor del cracking, es conveniente que dicho cataliza-
dor del cracking tratado con estaño se utilice en breve
25 plazo en un proceso de cracking, por ejemplo, antes de
cinco días, a fin de minimizar cualquier efecto de enve-
jecimiento del estaño sobre el catalizador del cracking.

De acuerdo con otro hallazgo del presente inven-
to, se ha descubierto un proceso para restaurar cataliza-
30 dores del cracking gastados, mediante la pasivación de los

metales contaminantes seleccionados del grupo formado por níquel, vanadio, hierro, cobre y cobalto. El citado proceso comprende la puesta en contacto del catalizador del cracking contaminado con un agente del tratamiento de antimonio y otro de estaño, a elevada temperatura.

No es fundamental la duración del contacto entre el catalizador y los dos agentes. Generalmente la duración de un tratamiento discontinuo del catalizador fuera de la reacción es del orden de 0,1 a 300 minutos. En un sistema alternativo preferible, los dos agentes del tratamiento se introducen gradual y continuamente en el reactor del cracking mediante su incorporación a la sustancia. Si se desea, se puede aplicar un agente directamente al catalizador y el otro introducirse mediante la sustancia.

El término "agente del tratamiento de antimonio", en la acepción aquí empleada, designa antimonio puro o un compuesto del mismo, de acuerdo con lo previamente descrito.

Análogamente, el término "agente del tratamiento de estaño" designa estaño puro o un compuesto del mismo, de acuerdo con lo previamente descrito.

De acuerdo con otro hallazgo del presente descubrimiento, se dispone de un proceso perfeccionado de cracking por el que se ponen en contacto, en condiciones de cracking, una sustancia hidrocarbonada con un catalizador modificado del cracking que comprende una cantidad modificante del agente del tratamiento de antimonio, antes descrito, y del agente del tratamiento de estaño, antes descrito. También para este hallazgo rigen los deta-

lles preferentes acerca del catalizador modificado del cracking, previamente especificados. Es decir, el catalizador modificado del cracking preferido es el que se obtiene por la mezcla de un catalizador del cracking con un agente del tratamiento de estaño y con un agente del tratamiento de antimonio, sometiendo la mezcla a condiciones de alta temperatura. A ser posible, el tratamiento inicial a elevada temperatura de la mezcla catalizador-agente del tratamiento debe llevarse a cabo en medio reductor.

De acuerdo con otro hallazgo ventajoso del presente descubrimiento, los agentes del tratamiento antimonio/estaño se adicionan a la sustancia a la entrada de la zona de cracking en la que entran en contacto con el catalizador del cracking. De esta forma, se consigue que el contacto entre el catalizador del cracking y los agentes del tratamiento y el tratamiento inicial a elevada temperatura tenga lugar en el medio reductor existente en la torre del cracking catalítico.

El proceso de cracking en el que se emplea el catalizador con antimonio/estaño supone básicamente una mejora respecto al proceso convencional de cracking, que emplea un catalizador convencional del cracking, ya sea sólo o modificado por antimonio o por estaño. El catalizador del cracking con antimonio/estaño es especialmente útil en procesos de cracking catalítico fluido, aunque también puede utilizarse en procesos catalíticos de cracking que dispongan de una masa fija de catalizador.

Una mejora en el presente descubrimiento es el flujo cíclico del catalizador de la zona de cracking a la zona de regeneración. En el proceso, una sustancia

hidrocarbonada conteniendo metales contaminantes, como níquel, vanadio o hierro, se pone en contacto en una zona de cracking, bajo condiciones y en ausencia de hidrógeno añadido, con un catalizador del cracking con antimonio/estaño de acuerdo con lo previamente expuesto; se obtiene un producto termofraccionado, que se recupera; el catalizador del cracking se pasa de la zona de cracking a la zona de regeneración, en donde se regenera mediante contacto con un gas libre que contenga oxígeno, preferentemente aire. De esta forma, el coque formado durante el proceso de cracking se elimina, al menos parcialmente, por combustión. El catalizador del cracking regenerado se introduce de nuevo en la zona de cracking.

Todavía más, al llevar a cabo el proceso de cracking objeto del presente descubrimiento, es preferible sustituir continua o intermitentemente parte del total del catalizador del cracking por un nuevo catalizador del cracking. Generalmente se sustituye diariamente de un 0,5 a aproximadamente un 6% en peso del total del catalizador del cracking por el nuevo catalizador del cracking. La cantidad concreta de catalizador sustituida depende en parte de la naturaleza de la sustancia hidrocarbonada utilizada. La cantidad a adicionar del nuevo catalizador puede hacerse en cualquier punto del proceso, aunque preferentemente se introduce en el regenerador en un proceso cíclico de cracking.

Igualmente, conviene tener en cuenta que el catalizador del cracking ya usado proveniente de la zona del cracking, antes de su introducción en el regenerador, debe sufrir la extracción de los hidrocarburos líquidos o

gaseosos arrastrados. Análogamente, se puede extraer todo el oxígeno del catalizador regenerado antes de su vuelta a la zona de cracking. La extracción se realiza generalmente por medio de vapor.

5 Las condiciones específicas en las zonas de cracking y de regeneración no son críticas sino que dependen de ciertos parámetros, como el hidrocarburo empleado, el catalizador usado y los resultados deseados. Generalmente, y preferentemente, las condiciones del cracking
10 y de la regeneración se encuentran entre los límites siguientes:

Zona de cracking

Temperatura:	800-1200°F (427-649°C)
Duración:	1-40 segundos
15 Presión:	Subatmosférica a 3000 psig.
Relación catalizador/ hidrocarburo	3:1 á 30:1 en peso

Zona de regeneración

Temperatura:	1000-1500°F. (538-816°C.)
20 Duración:	2-40 minutos
Presión:	Subatmosférica a 3000 psig.
Aire a 60°F (16°C) y 1 atmósfera	100-250 pies ³ /libra de coque (6,2-15,6 m ³ /Kg coque)

25 Los hidrocarburos empleados en el proceso de cracking catalítico en el presente descubrimiento contienen metales contaminantes, tales como níquel, vanadio, hierro, cobre y/o cobalto, etc. Los hidrocarburos incluyen los utilizados en procesos de cracking catalítico
30 para obtener gasolina y las fracciones ligeras de la des

Filación de sustancias hidrocarbonadas más pesadas. Estas sustancias tienen generalmente un punto de ebullición inicial superior a aproximadamente 400°F (204°C) y contienen fluidos tales como aceites gaseosos, aceites combustibles aceites cíclicos, aceites en forma de fangos, aceites esquistosos, crudos de alta graduación, aceites de arenas alquitranosas, aceites del carbón, mezclas de dos o más de los productos citados, etc. "Crudos de alta graduación" son los aceites obtenidos como producto final en el fraccionamiento de un crudo. Si se desea, todo o parte del hidrocarburo puede constituir un aceite del que se haya eliminado previamente parte del contenido metálico, por ejemplo mediante hidrotreamiento o extracción con disolventes adecuados.

Normalmente, las sustancias utilizadas en el proceso objeto del presente descubrimiento contendrán uno o más de los metales níquel, vanadio y hierro en las proporciones indicadas en la tabla siguiente:

Metal	Contenido metálico(1) del hidrocarburo, ppm
Níquel	0,02 á 100
Vanadio	0,02 á 500
Hierro	0,02 á 500
Total metales	0,2 á 1100(2)

(1) El contenido de metales en ppm se refiere al hidrocarburo utilizado. En esta Tabla y en la presente especificación ppm significa partes por millón, en peso.

(2) El término "Total metales", tanto en esta Tabla como en el resto de la especificación, se refiere a la suma de los contenidos del hidrocarburo en níquel, vanadio y hierro que resultan ser contaminantes efectivos del catalizador; la concentración total de metales puede determinarse por los métodos habituales, p.ej., espectroscopía de absorción atómica.

Uno de los hallazgos más importantes del presente descubrimiento reside en un proceso para el cracking de aceites pesados. Los procesos comerciales conocidos para el cracking de aceites pesados pueden realizarlo con aceites pesados que tengan hasta 80 ppm. de metales efectivos, es decir, metales perjudiciales en cualquier forma para el proceso de cracking. Se obtienen resultados económicamente marginales con aceites pesados cuyo contenido total en metales efectivos sea de 40 á 80 ppm. De acuerdo con el presente descubrimiento, se pueden termofraccionar en un proceso de cracking, utilizando el catalizador del cracking descrito y en ausencia de hidrógeno añadido, aceites pesados cuya concentración en metales pesados totales sea de 40 a 100 ppm. e incluso de 100 a 200 ppm, produciendo gasolina y otros combustibles y componentes de mezcla de combustibles. Es decir, los aceites pesados con un contenido en metales totales de 80 á 300 ppm, que hasta el momento no podían destinarse a la producción de combustibles, y concretamente de gasolina o combustibles hidrocarbonados de mayor punto de ebullición, pueden ser sometidos a proceso de cracking de acuerdo con el presente descubrimiento, produciendo gasolina y combustibles hidrocarbonados de mayor punto de ebullición, tales como keroseno, gas oil y petróleo lampante. Preferente, la concentración de antimonio + estaño en o sobre el catalizador del cracking con antimonio y estaño utilizado en el proceso del presente descubrimiento para el cracking de aceites con altas concentraciones en metales debe relacionarse con el contenido medio en metales efectivos totales del hidrocarburo de acuerdo con la siguiente ta-

Tabla:

	<u>Metales efectivos totales en el hidrocarburo (ppm)(2)</u>	<u>Concentración antimonio + estaño en el catalizador en peso % (1)</u>
	<1-40	0,0001-0,6
5	40-100	0,05-0,8
	100-200	0,1-1
	200-300	0,15-1,5
	300-800	0,2-2

(1) Referido al peso del catalizador antes de la adición de los agentes modificantes con antimonio y estaño.

(2) "Metales efectivos totales", en la presente acepción significa la suma de las concentraciones de vanadio, de hierro catalítico, de cuatro veces la concentración de níquel, cuatro veces la concentración de cobre y los productos de la concentración de cualquier otro metal contaminante por su actividad relativa respectiva.

Los siguientes ejemplos ayudarán a comprender plenamente el significado del presente descubrimiento; pretenden ilustrar hallazgos importantes del mismo, pero no limitar su alcance.

E J E M P L O I

Un catalizador comercial del cracking, formado por sílice-alúmina asociado a un material zeolítico, utilizado en un equipo comercial de cracking y sometido posteriormente a regeneración en el laboratorio, se usó en una serie de pruebas que demostraron la eficacia de antimonio y estaño, conjuntamente, en la mejora de viejos catalizadores del cracking contaminados por metales. En la Tabla I se exponen las propiedades del catalizador del cracking usado antes de su regeneración en el laboratorio:

=.=.=.=.=

T A B L A I

	Area superficial, m ² /g	74,3
	Volumen de poros, ml/g	0,29
	Composición en peso %:	
	Aluminio	21,7
5	Sílice	24,6
	Níquel	0,38
	Vanadio	0,60
	Hierro	0,90
	Cerio	0,40
	Sodio	0,39
	Carbono	0,06

10

A continuación se sometió al catalizador comercial usado (cuyas propiedades son las citadas en la Tabla I) al proceso de regeneración en el laboratorio, calentando el catalizador fluidizado con aire hasta 1200°F (649°C), y manteniéndolo a esa temperatura, todavía fluidizado con aire. A continuación se enfriaba el catalizador a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), fluidizado con nitrógeno, y el catalizador resultante - denominado de aquí en adelante catalizador O - se empleó de la forma descrita a continuación.

20

Se utilizó parte del catalizador O en la preparación de un compuesto catalítico que contuviera 0,5 partes en peso de antimonio y 0,5 partes en peso de estaño por cada 100 partes en peso de catalizador O. Se consiguió mediante mezcla en seco de 35,0 partes en peso del catalizador O con 0,367 partes en peso de óxido de dibutilestaño, previamente triturado hasta atravesar el tamiz de 325. A continuación se mezclaba la mezcla resultante con una solución preparada disolviendo 27 partes en peso de ciclohexano en 1,61 partes en peso de una solución de

30

aceite mineral que contenía aproximadamente un 80% en peso de tri(0,0-dipropil fosforoditioato de antimonio. La mezcla se secaba a continuación hasta reducirla a polvo finamente dividido mediante calentamiento hasta 500°F (260°C), sobre una placa caliente.

El catalizador citado compuesto (inter al) por antimonio y estaño, se trataba de la forma siguiente. Se colocaba en un reactor de cuarzo de tamaño de laboratorio, de lecho fluidificado limitado, y se calentaba desde temperatura ambiente (alrededor de 25°C) hasta 900°F (482°C), mientras se fluidizaba con nitrógeno; a continuación se calentaba de 900°F (482°C) a 1200°F (649°C), fluidizado con hidrógeno. Mientras se mantenía a aproximadamente 1200°F (649°C), se fluidizaba el catalizador con nitrógeno durante 5 minutos, fluidizándose a continuación con aire durante 15 minutos. A continuación se maduraba el catalizador durante diez ciclos, desarrollado cada uno de la siguiente manera. El catalizador, a aproximadamente 900°F (482°C) se fluidizaba con nitrógeno durante 1 minuto, luego se calentaba hasta alrededor de 950°F (510°C) durante 2 minutos, mientras se fluidizaba con hidrógeno. Luego se mantenía a aproximadamente 950°F (510°C) durante un minuto, mientras se fluidizaba con nitrógeno, luego se calentaba hasta aproximadamente 1200°F (649°C) durante 10 minutos mientras se fluidizaba con aire; a continuación se enfriaba hasta alrededor de 900°F (482°C) durante 0,5 minutos mientras se fluidizaba con aire. Una vez efectuados estos diez ciclos de maduración, se enfriaba el catalizador hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25°C),

mientras se fluidizaba con nitrógeno, resultando un catalizador denominado de aquí en adelante catalizador AT.

Se usó otra porción del catalizador O para preparar una composición catalítica que contenía 0,63 partes en peso de estaño por 100 partes en peso del catalizador O. Se consiguió mediante la mezcla en seco de 35 partes en peso del catalizador O regenerado con 0,47 partes en peso de óxido de dibutilestaño previamente triturado hasta atravesar el tamiz de 325. A continuación se trataba la mezcla, se la maduraba y finalmente se enfriaba hasta temperatura ambiente, empleando el método descrito para el catalizador AT, obteniéndose un catalizador denominado de aquí en adelante catalizador T.

Se usó otra porción del catalizador O para preparar una composición catalítica que contenía 0,5 partes en peso de Sb por 100 partes en peso del catalizador O. Se consiguió mediante la mezcla del catalizador O con una solución ciclohexano-aceite mineral de tri(O,O-dipropil fosfoditioato) de antimonio conteniendo 0,0147 g. de antimonio por ml. de solución. Se eliminaban el ciclohexano y el aceite mineral mediante calentamiento en placa caliente, se trataba y maduraba la mezcla resultante, enfriándose finalmente hasta temperatura ambiente, empleando el método descrito para el catalizador AT, obteniéndose un catalizador denominado de aquí en adelante catalizador A.

Los catalizadores AT, T, A y O se evaluaron en cuatro series de ciclos de regeneración del cracking, utilizando crudos West Texas de alta graduación como hidrocarburo en el proceso de cracking. Excepto en el caso indicado en la Tabla III, en cada ciclo se llevó a cabo el proce

so de cracking a 950°F (510°C) y a presión aproximadamente atmosférica durante 0,5 minutos. El proceso de regeneración se desarrolló a aproximadamente 1200°F (649°C) y a presión aproximadamente atmosférica durante alrededor de 30 minutos, con aire fluidizante, purgándose el reactor con nitrógeno antes y después de cada proceso de cracking.

Las propiedades de los crudos de alta graduación West Texas utilizados en los procesos de cracking se exponen en la Tabla II.

T A B L A II	
Gravedad API á 60°F (16°C) ⁽¹⁾	21,4
Destilación, °F (°C) ⁽²⁾	
IBP	556 (291)
10%	803 (428)
20%	875 (468)
30%	929 (498)
40%	982 (528)
50%	1031 (555)
Residuos carbono, % en peso ⁽³⁾	5,5
Análisis de elementos	
S, % en peso	1,2
Ni, ppm	5,24
V, ppm	5,29
Fe, ppm	29
Temperatura de fluidez crítica, °F, (°C) ⁽⁴⁾	63 (17)
Viscosidad cinemática, cSt ⁽⁵⁾	
a 180°F (82°C)	56,5
a 210°F (99°C)	32,1
Índice de refracción a 67°C ⁽⁶⁾	1,5
(1) ASTM D 287-67	(4) ASTM D 97-66
(2) ASTM D 1160-61	(5) ASTM D 445-65
(3) ASTM D 524-64	(6) ASTM D 1747-62

En la Tabla III se resumen los resultados de los tests de cracking realizados con los catalizadores AT, T, A y O.

T A B L A I I I

Test del cracking	Catalizador	Relacion en peso catalizador/aceite	Rendimiento			Balance material, % en peso
			Volumen de conversión en % de la alimentación	Coque, % en peso de la alimentación	Hidrogeno SCF/bbl convertido de la alimentación	
1	AT	7,5	79,8	14,3	401	104
2	AT	7,5	80,3	12,6	341	101
3 (2)	AT	7,6	68,4	10,1	350	97,7
4	AT	7,5	75,8	11,6	392	95,0
5	AT	8,5	76,9	11,1	340	92,9
6	AT	9,3	76,1	12,9	347	96,7
7 (3)	AT	7,7	72,6	12,3	377	95,9
8 (3)	AT	7,4	74,7	12,5	334	97,4
1	T	7,4	74,5	14,0	678	96,5
2	T	8,6	81,6	15,5	673	95,0
1 (4)	A	7,6	73,4	10,9	371	96,1
1 (5)	A	7,4	75,8	12,1	330	-
1 (6)	O	7,7	74,9	17,6	895	100,7

474430

Sigue Tabla III

continuación Tabla III

- 5
- (1) Los test del cracking se han numerado de acuerdo con el orden en que se llevaron a cabo los test para cada catalizador.
- (2) El test número 3 se llevó a cabo unos 9 meses después de haberse realizado el test 2 para el catalizador AT.
- (3) La regeneración del catalizador previa a este test tuvo lugar a aproximadamente 1300°F (704°C) durante unos 15 minutos, en lugar de a aproximadamente 1200°F (649°C) durante unos 30 minutos.
- 10
- (4) A pesar de que el catalizador utilizado en este test se usó previamente en 3 test del cracking con otras relaciones catalizador/aceite, el catalizador quedó básicamente inalterado respecto a su funcionamiento tras su utilización en un número relativamente tan bajo de ciclos de regeneración.
- (5) Este test no fué un proceso real. Los valores del mismo se dedujeron de curvas regulares para una relación catalizador/aceite constante (= 7,4), obtenida a partir de valores deducidos de curvas regulares generadas a partir de datos obtenidos de numerosos experimentos con distintas relaciones catalizador/aceite.
- 15
- (6) A pesar de que el catalizador usado en este test se empleó previamente en 9 test del cracking desarrollados a temperaturas de 650°F - 1020°F (510°C - 549°C) con diversas relaciones catalizador/aceite, el catalizador quedó básicamente inalterado respecto a su funcionamiento tras una utilización tan limitada.

20

Como ya se indicó en la Tabla III, cada una de las pruebas de cracking en las que el catalizador utilizado había sido modificado por antimonio y estaño demostraba que este catalizador daba buenos resultados como catalizador del cracking en presencia de metales contaminantes. Sin embargo, se obtuvieron resultados especialmente satisfactorios con este catalizador en los dos primeros tests del cracking. En ellos, el catalizador no había sido sometido a condiciones de cracking y regeneración especialmente intensas tras la incorporación de an-

25

30

timonio y estaño al catalizador, siendo incluso inferiores que en tests subsiguientes con este catalizador. En estos dos primeros tests con el catalizador modificado por antimonio y estaño la conversión de la alimentación era mayor que en cualquier otro test con una relación catalizador/aceite comparable, lo que indicaba una mayor actividad del catalizador, siendo superior el rendimiento en gasolina a todos los demás tests. En los dos tests citados, las producciones de hidrógeno y coque fueron muy inferiores a las del test en que se usó catalizador sin incorporación de antimonio ni estaño.

Como se aprecia fácilmente en la Tabla III, de los ocho tests de cracking llevados a cabo con el catalizador modificado por antimonio y estaño, los tests 3 - 8 dieron un nivel apreciablemente inferior de conversión de la alimentación y un rendimiento muy inferior en gasolina al dado por los tests 1 y 2 de la misma serie. Se cree que estos valores inferiores en cuanto a conversión y a rendimiento en gasolina se deben a la desactivación del catalizador durante los 9 meses de envejecimiento en almacén después de los tests 1 y 2, posiblemente por interacción del estaño con la silicona del catalizador.

E J E M P L O II

Este ejemplo teórico se incluye para demostrar cómo puede operar el descubrimiento a nivel industrial. En una instalación comercial de cracking, conteniendo 200 TM de catalizador del cracking, se termofraccionan 24.300 bbl/día de aceite, con una gravedad API de 20,8. A fin de obtener un nivel del 0,5% en peso de antimonio y el mismo nivel de estaño en el catalizador del cracking

(% referido al catalizador no tratado), se adicionan tri (0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio y óxido de butilestaño, cada uno con una concentración de 20 ppm de antimonio y estaño, respectivamente, a la sustancia hidrocarbonada durante 17 días, o bien 30 ppm de antimonio y estaño, respectivamente, durante 10 días. A fin de mantener los niveles de antimonio y estaño cada uno al 0,5% en peso, la tasa de adición ha de ser de 10 ppm. de cada uno de antimonio y estaño en el caso de que se retiren diariamente 8 TM del catalizador usado del reactor y se sustituyan por catalizador nuevo. En el caso de que únicamente se sustituyan 6 TM diárias, esta adición bastaría para mantener los niveles de antimonio y estaño en el sistema catalizador en el 0,65% de peso cada uno. En valores absolutos, ésto significa que hay que añadir diariamente 2.175 libras de una solución en aceite mineral de tri-(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio, con un % en peso de antimonio del 11%, más 503 libras de óxido de dibutilestaño, a la sustancia de alimentación, durante 10 días (respectivamente, 1.450 libras y 335 libras para 17 días), y que hay que añadir 725 libras de la solución citada de tri-(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio y 168 libras de óxido de dibutilestaño a la alimentación para mantener los niveles deseados de antimonio y estaño en el catalizador de un 0,5% en peso.

E J E M P L O III

Se empleó un catalizador comercial del cracking formado por sílice-alúmina asociado a un material zeolítico, utilizado en un equipo comercial de cracking y sometido posteriormente a tratamiento de regeneración en

474430

Laboratorio, para la preparación de catalizadores del cracking con diversas cantidades de antimonio, estaño o antimonio y estaño, siendo la fuente de antimonio el tri-(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio y la de estaño óxido de dibutilestaño, triturado hasta pasar el tamiz 325. Las propiedades del catalizador del cracking antes de su regeneración en laboratorio aparecen en la Tabla I del Ejemplo I. El catalizador comercial usado con estas propiedades se sometió posteriormente a regeneración mediante calentamiento del catalizador a 1200°F (649°C) simultaneado con fluidización con aire, manteniéndolo a esa temperatura durante 0,5 - 2 horas, fluidizado con aire. A continuación se enfriaba el catalizador hasta temperatura ambiente (alrededor de 25°C) mientras se fluidizaba con nitrógeno; el catalizador resultante se denominó catalizador X y se utilizó como sigue.

Se utilizaron partes del catalizador X para la preparación de compuestos catalíticos, conteniendo, por 100 partes en peso del catalizador X, 0,05 partes en peso de antimonio y 0,05 partes en peso de estaño, 0,10 partes en peso de antimonio y 0,01 partes en peso de estaño (dos preparaciones), 0,01 partes en peso de antimonio y 0,10 partes en peso de estaño, y finalmente 0,50 partes en peso de antimonio y 0,50 partes en peso de estaño. En cada una de estas cinco preparaciones, la cantidad calculada de óxido de dibutilestaño necesaria para proporcionar la concentración deseada de estaño era mezclada en seco con el catalizador X, tras lo que se agitaba con la cantidad calculada de una solución en aceite mineral de tri(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio,

con un 10,9% en peso de antimonio, junto con ciclohexano; al agitarlo con la mezcla resultante el contenido en antimonio debía ser el deseado. A continuación se calentaba la mezcla sobre placa caliente hasta sequedad aparente.

5 Se utilizaron otras partes del catalizador X para la preparación de compuestos catalíticos con porcentajes en peso de estaño de 0,01, 0,1, 0,5 y 1,0 por cada 100 partes en peso del catalizador X. En cada una de estas 4 preparaciones, se mezclaba en seco con el catalizador X la cantidad calculada de óxido de dibutilestaño para obtener la concentración deseada de estaño; a continuación se mojaba la mezcla con ciclohexano y se calentaba la mezcla resultante sobre placa caliente hasta sequedad aparente.

15 Otras porciones del catalizador X se emplearon para la preparación de compuestos catalíticos con 0,05%, 0,1%, 0,25%, 0,5% y 1,0% en peso de antimonio respecto al catalizador X. En cada una de estas 5 preparaciones se agitaba con el catalizador X la cantidad calculada de una 20 solución en aceite mineral de tri-(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio, con un 10,9% en peso de antimonio, en ciclohexano; la mezcla resultante se calentaba sobre placa caliente hasta sequedad aparente.

25 Cada una de las 14 composiciones catalíticas anteriores se trataba de la manera siguiente. Se colocaba el catalizador en un reactor de cuarzo de lecho fluidificado limitado, en laboratorio, y se calentaba de la temperatura ambiente (alrededor de 25°C) hasta 900°F (482°C), mientras se fluidificaba con nitrógeno; luego 30 se calentaba de 900°F hasta 1200°F (649°C), fluidizándolo

con hidrógeno. Mientras se mantenía a aproximadamente 1200°F (649°C), se fluidizaba el catalizador con nitrógeno durante unos 5 minutos, fluidizándolo posteriormente con aire durante 15-20 minutos. Se maduraba el catalizador en diez ciclos, desarrollado cada uno como sigue. Se enfriaba el catalizador, generalmente hasta 900°F (482°C) durante 0,5 minutos, mientras se fluidizaba con aire o nitrógeno, luego se fluidizaba con nitrógeno mientras se mantenía a aproximadamente 900°F (482°C) durante alrededor de 1 minuto; luego se calentaba hasta 1200°F (649°C) durante 2 minutos, fluidizando con nitrógeno e hidrógeno; luego se mantenía a 1200°F (649°C) durante 1 minuto, fluidizando con nitrógeno, y luego se mantenía a 1200°F (649°C) fluidizando con aire. Realizados los 10 ciclos, se enfriaba el catalizador hasta temperatura ambiente (unos 25°C), mientras se fluidizaba con nitrógeno.

Los 14 catalizadores madurados y preparados como se ha descrito, conjuntamente con el catalizador X (2 muestras) se evaluaron en 15 series de ciclos de regeneración del cracking, siendo desarrollado el cracking con una gama de relaciones catalizador/aceite, utilizando 30-40 g. de catalizador como lecho fluidificado limitado en un reactor de cuarzo y empleando un gas oil como alimentación en el proceso de cracking. En cada ciclo el proceso de cracking tuvo lugar a 950°F (510°C) y a presión aproximadamente atmosférica, durante 0,5 minutos; el proceso de regeneración tuvo lugar a 1200°F (649°C) y a presión aproximadamente atmosférica durante unos 30 minutos, empleando aire fluidizante. El

Reactor se purgó con nitrógeno antes y después de cada proceso de cracking.

En la Tabla IV se dan las propiedades del gas oil utilizado en este Ejemplo.

5

T A B L A IV

	Gravedad API a 60°F (16°C) (1)	25,8	
	Gravedad específica	0,8996	
	BMCI(2)	41,1	
	Destilación, °F(°C) (3)		
	2%	498	(259)
	5%	529	(276)
	10%	566	(297)
	20%	621	(327)
10	30%	669	(354)
	40%	715	(379)
	50%	759	(404)
	60%	799	(426)
	70%	842	(450)
	80%	895	(479)
	90%	973	(523)
	95%	1047	(564)
	Residuos carbón, Rams, % en peso (4)	0,87	
15	Azufre, % peso	0,40	
	Nitrógeno básico, % en peso	0,025	
	Nitrógeno total, % en peso	0,07	

(1) ASTM D 287-67

(2) V.A. Kalichevsky y K.A. Kobe, "Refinamiento del petróleo con productos químicos", Elsevier Publishing Co., Nueva York, 1956, pag. 56.

(3) ASTM D 1160-61.

(4) ASTM D 524-64.

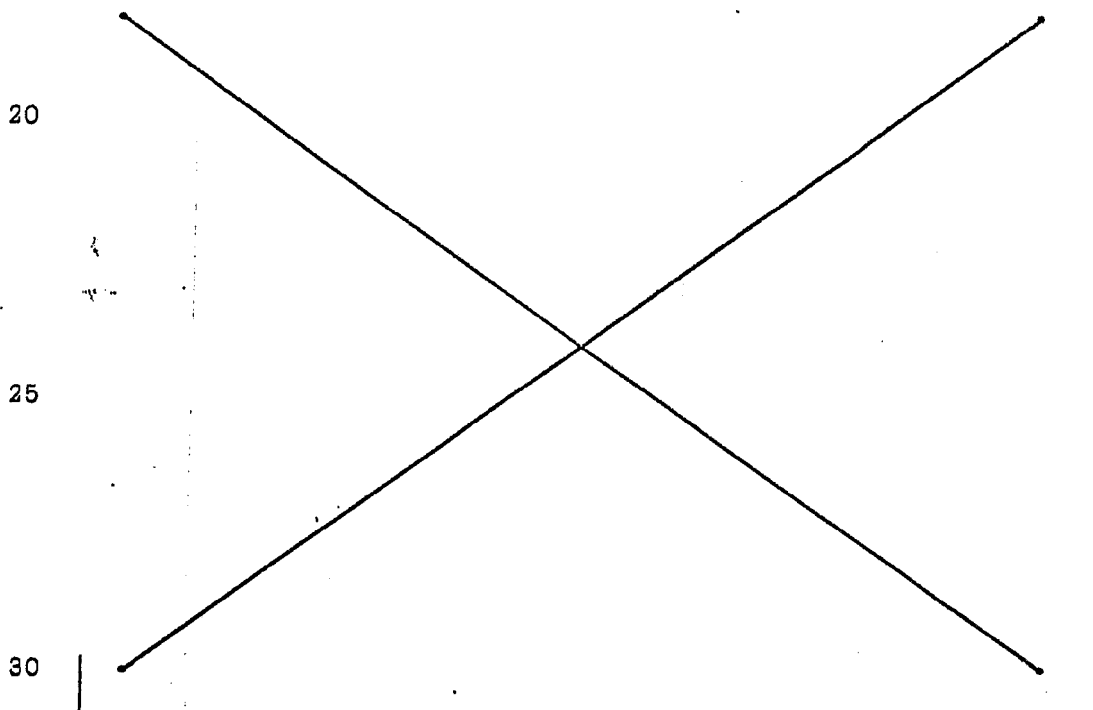
20

En la Tabla V se resumen los resultados de las pruebas de cracking realizadas con diversas relaciones catalizador/aceite. Se incluyen todas las pruebas realizadas, excepto las que produjeron resultados erráticos debido a error humano o a malfuncionamiento de los equipos mecánicos. Concretamente, se omitieron las pruebas con una separación del $100 \pm 5\%$. Las pruebas con un catalizador dado se realizaron en el orden indicado. En todos los casos en que el catalizador había sido tratado con estaño (excepto las series M, N y O) no transcurrie-

25

30

— [con más de cuatro días entre el momento de la preparación y el tratamiento del catalizador y el momento de realización de la primera prueba, o entre cada dos series consecutivas de pruebas, incluyendo las pruebas erróneas por las razones citadas. En las series M, N y O, transcurrieron respectivamente 34, 35 y 22 días aproximadamente entre el momento de preparación y tratamiento del catalizador y el momento en que se realizó la primera prueba. Las figuras 1) a 7) muestran gráficamente comparaciones de pruebas seleccionadas de la Tabla V, una serie de al menos 5 pruebas con una composición catalítica dada, para relaciones catalizador/aceite variables, ajustándose las relaciones a las curvas para menor dispersión; dos o tres pruebas con una composición catalítica dada, para una relación catalizador/aceite casi constante, aparecen como puntos aislados, representando cada uno la media del valor en que está basado.



30 25 20 15 10 5

T A B L A V (Continuación)

Test del (1) cracking	Catalizador % en peso de elemento añadido		Relación en peso catali- zador/aceite	Volumen de conversión en % de la alimenta- ción	Coque, % en peso de la ali- mentación	Rendimiento	
	Sn (2)	Sb (3)				Hidrógeno SCF/bbl convertido de la ali- mentación	Gasolina, % en volumen de la ali- mentación
1D	0,50	0	6,94	61,3	6,3	481	52,9
2D	0,50	0	7,94	62,7	6,9	474	56,3
3D	0,50	0	9,09	65,0	7,5	536	53,5
4D	0,50	0	9,98	64,2	8,3	495	53,3
5D	0,50	0	6,02	57,8	5,4	452	53,9
1E	1,00	0	7,01	56,7	6,3	540	53,4
2E	1,00	0	10,06	63,5	7,7	530	54,4
3E	1,00	0	9,05	63,5	7,1	504	55,5
4E	1,00	0	8,09	62,6	6,9	533	54,8
5E	1,00	0	10,64	71,0	8,1	540	55,2
1F	0	0,05	9,91	66,0	9,2	608	54,7
2F	0	0,05	9,07	67,0	5,6	563	51,9
3F	0	0,05	6,54	61,3	7,1	537	52,5
4F	0	0,05	7,75	62,6	6,3	514	51,0
5F	0	0,05	8,63	67,6	7,6	522	51,7
1G	0	0,10	7,61	64,4	6,2	432	52,4
2G	0	0,10	10,04	69,8	7,1	416	57,2
3G	0	0,10	9,02	72,0	6,2	411	57,2
4G	0	0,10	8,33	66,5	6,4	422	58,1
5G	0	0,10	6,53	59,3	5,3	385	52,7
1H	0	0,25	7,76	64,3	6,4	338	55,3
2H	0	0,25	10,06	67,4	6,7	348	56,4
3H	0	0,25	11,04	70,9	7,9	336	52,6
4H	0	0,25	9,00	66,3	6,6	335	55,0
5H	0	0,25	6,50	60,6	5,1	293	53,8

T A B L A V (Continuación)

Test del(1) cracking	Catalizador % en peso de elemento añadido		Relación en peso catali- zador/aceite	Volumen de conversión en % de la alimenta- ción	Coque, % en peso de la ali- mentación	Rendimiento Hidrógeno SCF/bbl convertido de la ali- mentación	Gasolina, % en volumen de la ali- mentación
	Sn (2)	Sb (3)					
1I	0	0,50	10,70	74,8	6,9	307	57,2
2I	0	0,50	6,44	66,5	5,8	269	59,7
3I	0	0,50	8,50	66,4	6,9	307	55,8
4I	0	0,50	9,49	68,7	6,9	341	52,9
5I	0	0,50	7,63	62,7	6,1	286	54,1
1J	0	1,00	7,72	61,0	9,1	376	51,2
2J	0	1,00	6,49	59,2	5,0	395	48,2
3J	0	1,00	8,61	60,5	6,6	491	49,1
4J	0	1,00	9,53	65,1	6,9	440	49,3
5J	0	1,00	10,50	68,5	7,4	431	46,9
6J	0	1,00	7,71	58,3	6,5	432	47,3
7J	0	1,00	9,03	62,5	7,1	456	50,0
1K	0,05	0,05	7,74	59,1	6,9	565	52,9
2K	0,05	0,05	9,98	65,5	8,1	571	50,9
3K	0,05	0,05	10,51	68,6	8,9	524	52,0
4K	0,05	0,05	8,53	69,0	8,0	485	57,0
5K	0,05	0,05	9,37	75,1	8,3	494	61,2
6K	0,05	0,05	6,56	61,9	6,5	472	54,9
7K	0,05	0,05	10,01	65,4	7,9	545	57,2
8K	0,05	0,05	9,86	69,5	7,9	486	52,8
9K	0,05	0,05	8,97	69,8	7,5	479	58,8
10K	0,05	0,05	7,70	60,9	7,2	494	56,0
11K	0,05	0,05	6,54	65,2	6,1	430	59,3
12K	0,05	0,05	7,50	66,9	6,2	428	62,9

474430

T A B L A V (Continuación)

Test del (1) cracking	Catalizador % en peso de elemento añadido		Relación en peso catali- zador/aceite	Volumen de conversión en % de la alimenta- ción	Coque, % en peso de la ali- mentación	Rendimiento	
	Sn (2)	Sb (3)				Hidrogeno SCF/bbl convertido de la ali- mentación	Gasolina, % en volumen de la ali- mentación
1L	0,01	0,10	10,08	69,5	7,8	474	55,9
2L	0,01	0,10	9,10	68,5	7,4	447	56,4
3L	0,01	0,10	6,44	68,8	5,8	356	62,3
4L	0,01	0,10	7,65	70,7	6,2	376	63,6
5L	0,01	0,10	8,50	74,6	7,3	347	63,4
6L	0,01	0,10	5,89	67,5	6,2	377	63,6
1M	0,01	0,10	7,71	70,5	7,2	444	59,5
2M	0,01	0,10	7,70	70,9	7,7	449	58,8
1N	0,10	0,01	7,72	60,4	7,5	548	52,8
2N	0,10	0,01	7,70	65,9	8,3	566	56,3
3N	0,10	0,01	7,73	65,4	8,3	567	55,5
10	0,50	0,50	7,75	66,8	6,3	305	58,2
20	0,50	0,50	7,68	63,0	6,0	338	53,3
30	0,50	0,50	7,74	65,5	6,9	320	56,4

(1) Las pruebas 1A á 5A se llevaron a cabo con una muestra de catalizador, y las pruebas 6A á 11A con otra muestra de catalizador.

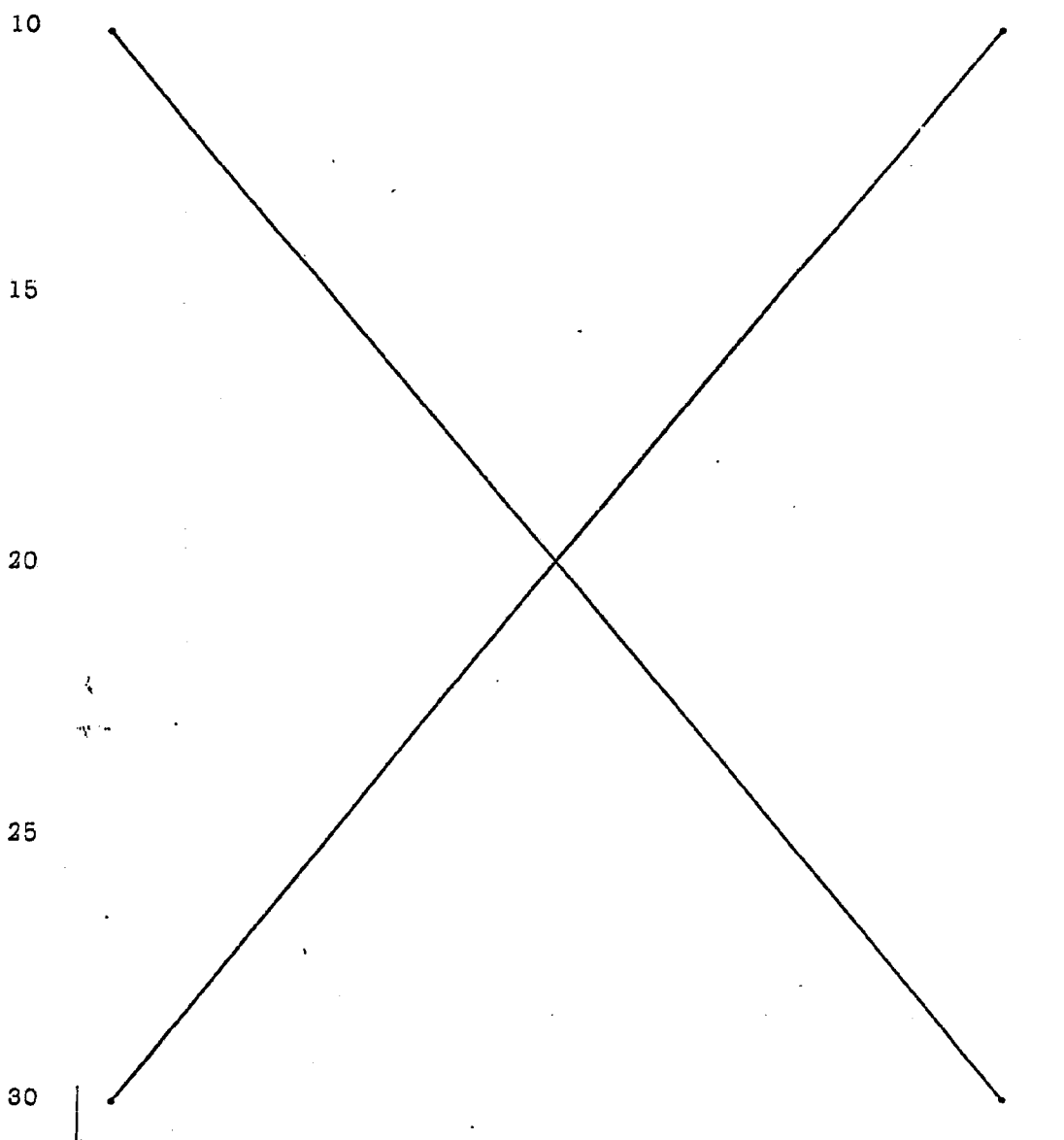
(2) Basado en el peso del catalizador antes de la adición de estaño como óxido de dibutilestaño y antes de la adición de antimonio (si la ha habido).

(3) Basado en el peso del catalizador antes de la adición de antimonio co- mo tri(O,O dipropil fosfoditicoato)de antimonio y antes de la adición de estaño, si la hubo.

Como se aprecia en el análisis de las figuras 1) a 7), las ventajas del empleo de estaño y antimonio, conjuntamente, como constituyentes del catalizador del cracking, varían grandemente, en función, por ejemplo, de las concentraciones de estaño y antimonio, de la relación estaño/antimonio y de la relación catalizador/aceite. La figura 1) muestra claramente la conversión, sorprendentemente buena, de la alimentación en una gama de relaciones catalizador/aceite de menos de 6 a casi 10 cuando se usó un catalizador conteniendo antimonio y estaño. No sólo contribuyen a la mejora en la conversión la combinación de antimonio y estaño, superior a la suma algebraica de la contribución positiva del antimonio y la negativa del estaño en la gama de relaciones catalizador/aceite de 6 a 10, sino que la combinación supone una mejora definitiva a la contribución positiva del antimonio en la gama de relaciones catalizador/aceite de 6 a aproximadamente 9. Las figuras 1) á 5) muestran claramente los rendimientos sorprendentemente buenos en gasolina obtenidos para relaciones catalizador/aceite de alrededor de 6 a casi 9,5 en la figura 1) y de 6) a cerca de 8,4 en la figura 5), cuando se empleaban catalizadores conteniendo antimonio y estaño. En la figura 6) aparece claramente la producción inesperadamente baja de hidrógeno para una relación catalizador/aceite de alrededor de 7,7 cuando se usó un catalizador con antimonio y aceite.

Para mostrar aun más las ventajas de un catalizador del cracking con antimonio y estaño, en la Tabla VI se muestran los resultados de conversión y rendimiento para una relación catalizador/aceite de 7,7:1, habiéndose

- [determinado gráficamente los valores a partir de las curvas adecuadas en las figuras 1) a 7), con la excepción de las pruebas del cracking 13, 14 y 15, cuyos valores representan las medias de los valores adecuados para las series de pruebas M, N y O, respectivamente, incluidos en la Tabla V. Es decir, que cada uno de los tests del cracking mostrados en la Tabla V no es una prueba individual realizada realmente, sino que se basa en una serie de pruebas efectuadas.



T A B L A VI

Test del cracking	Catalizador % en peso del elemento añadido	Volumen de conversión en % de la alimentación	Coque, % en peso de la alimentación	Rendimiento Hidrogeno SCF/bbl convertido de la alimentación	Gasolina, % en volumen de la alimentación
	Sn (1) Sb (2)				
1	0	64	8,0	640	53,3
2	0,01	62	7,8	638	52,7
3	0,1	61,4	7,2	578	54,1
4	0,5	62	6,6	480	54,6
5	1,0	60,1	6,6	530	53,9
6	0	64	6,1	530	52,5
7	0	64,8	6,0	410	55,0
8	0	63,8	5,9	320	55,1
9	0	66	6,3	295	56,1
10	0	61	6,8	390	50,0
11	0,05	64,2	6,9	475	56,8
12	0,01	69,8	6,6	385	61,1
13	0,01	70,7	7,5	446	59,1
14	0,10	65,5	8,3	565	56,5
15	0,50	65,1	6,4	320	56,0

(1) Basado en el peso del catalizador antes de la adición de estaño como óxido de dibutilestaño.

(2) Basado en el peso del catalizador antes de la adición de antimoniato como tri(O,O-dipropil fosfoditioato) de antimonio y antes de la adición de estaño, si la hubo.

Como aparece en la Tabla VI, las conversiones de la alimentación y generalmente los rendimientos en gasolina son sorprendentemente elevados en los tests del cracking 11 a 15 utilizando catalizadores objeto del presente descubrimiento, en relación con las conversiones y rendimientos en gasolina de las pruebas 1 a 10, realizadas con catalizadores convencionales. Por ejemplo, la conversión de la alimentación y el rendimiento en gasolina en los tests 12 y 13 son muy superiores a lo que era predecible en base a las variaciones de estas características, según los resultados del test de control 1, en el que no se hallan ni antimonio ni estaño, los del test 2, en el que existe estaño pero no antimonio, y los del test 7, en el que existe antimonio, pero no estaño, si dichas variaciones son aditivas. Es decir, basados en los resultados de las pruebas 1, 2 y 7, se podría predecir que las conversiones de alimentación en las pruebas 12 y 13 serían de $64 + (62 - 64) + (64,8 - 64) = 62,8\%$ de volumen y los rendimientos de gasolina en las pruebas 12 y 13 serían $53,3 + (52,7 - 53,3) + (55,0 - 53,5) = 54,4\%$ en volumen de la alimentación. Cada uno de estos valores predecibles es muy inferior a los valores para las correspondientes características de las pruebas 12 y 13. Análogamente, la conversión de la alimentación y el rendimiento en gasolina en la prueba 14 son sorprendentemente elevados, comparados con estas características para los catalizadores en las pruebas 1, 3 y 6, interpolándose para estimar los valores para un catalizador con el contenido en antimonio del catalizador del test 14, pero sin estaño. También análogamente, la conversión de la alimentación y el ren-

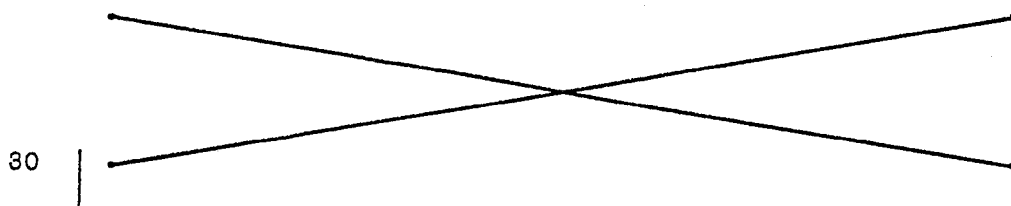
dimiento en gasolina en la prueba 11 son superiores a los valores predecibles al considerar los de las pruebas 1, 2, 3 y 6, mediante interpolación; la conversión de la alimentación en la prueba 15 es superior a la predecible considerando los valores de las pruebas 1, 4 y 9. Además, la conversión de la alimentación y el rendimiento en gasolina obtenidos con el catalizador de la prueba 11 son superiores a la media de los valores de dichas características determinados en las pruebas 3 y 7, en las que el catalizador contiene antimonio o estaño, faltando uno de ellos en concentración igual a la suma de las concentraciones de antimonio y estaño en el test 11. De hecho, el rendimiento en gasolina en la prueba 11 es superior a la de los tests 3 y 7. Análogamente, la conversión de la alimentación y el rendimiento en gasolina con el catalizador del test 15 son superiores a la media de los valores para los mismos factores en las pruebas 5 y 10 y son, de hecho, superiores a cada uno de los valores para los mismos factores en los tests 5 y 10. También, análogamente, las conversiones de la alimentación y el rendimiento en gasolina obtenidos con los catalizadores en las pruebas 12, 13 y 14 son superiores a los correspondientes valores equivalentes, así como superiores a la media de los valores, para el caso de un catalizador con antimonio o estaño, faltando uno de ambos, en concentración igual a la suma de las concentraciones de antimonio y estaño en el catalizador indicado para cada uno de los tests 12, 13 y 14, obteniéndose los valores para los catalizadores con antimonio o estaño, faltando el otro, mediante interpolación entre los valores reseñados para los tests 3 y 4 y entre

Los valores de los tests 7 y 8.

Comparando la prueba 12, en la que se empleó un catalizador que no había sufrido envejecimiento en almacén, con la prueba 13, en la que se utilizó un catalizador semejante al anterior, pero para el que habían pasado 34 días entre su preparación y tratamiento y su utilización en una prueba de cracking, se apreció que, a pesar de que el catalizador empleado en ambos casos era muy bueno, el efecto global de la larga conservación es deletéreo. Es decir, aunque la conversión de la alimentación en el test 13 es mejor que en el test 12, en el test 13 es superior la producción de coque y de hidrógeno a la del test 12 e inferior el rendimiento en gasolina.

E J E M P L O IV

Un catalizador comercial del cracking compuesto por sílice-alúmina y material zeolítico, que había sido usado en un equipo comercial de cracking y pasado posteriormente a regeneración en laboratorio, se empleó para la preparación de catalizadores del cracking con diversas cantidades de antimonio, de estaño o de antimonio y estaño, siendo la fuente del antimonio el tri(O,O-dipropil fosfoditioato) de antimonio y la de estaño el dibutilestaño bis(isooctil mercaptoacetato). Este compuesto tiene la fórmula $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17}\text{-iso})_2$. Las propiedades del catalizador del cracking usado antes de su regeneración aparecen en la Tabla VII.



T A B L A VII

	Area superficial, m ² /g	89,2
	Volumen de poros, ml/g	0,30
	Composición, % en peso	
5	Silicio	26,5
	Aluminio	19,7
	Calcio	0,037
	Sodio	0,49
	Potasio	0,076
	Litio	0,005
	Fósforo	0,09
	Cerio	0,60
	Níquel	0,038
	Vanadio	0,11
	Hierro	0,62
10	Titanio	0,77
	Carbono	0,17

El catalizador cuyas propiedades aparecen en la Tabla VII se sometió a regeneración mediante calentamiento a 1200°F (649°C), mientras fluidizado con aire, manteniéndolo a esa temperatura durante una hora fluidizado con aire. A continuación se enfriaba el catalizador hasta temperatura ambiente (unos 25°C), fluidizado con nitrógeno, y el catalizador regenerado resultante, denominado de aquí en adelante catalizador Y, se empleaba como sigue.

Se usaron partes del catalizador Y para la preparación de composiciones catalíticas conteniendo, por cada 100 partes en peso del catalizador Y, 0,01 partes en peso de antimonio y 0,001 partes en peso de estaño, y 0,02 partes en peso de antimonio y 0,002 partes en peso de estaño. La composición con menor concentración en antimonio y estaño se preparó añadiendo, con agitación, al catalizador Y dos soluciones de ciclohexano, una de las cuales contenía la cantidad calculada de dibutilestaño bis(isooctil mercaptoacetato) y la otra la cantidad calculada de una solución en aceite mineral de tri(O,O-dipro

5 pil fosfoditioato) de antimonio, conteniendo un 10,9% en peso de antimonio. A continuación se secaba hasta sequedad aparente la mezcla, sobre placa caliente. La composición con mayor concentración antimonio y estaño se preparaba agitando con el catalizador Y una solución en ciclohexano de la cantidad calculada de dibutilestaño bis(isooctilmercaptoacetato), secando la mezcla sobre placa caliente, agitando la mezcla seca resultante con una solución de ciclohexano que contenía la cantidad calculada de una solución en aceite mineral de tri(O,O-dipropil fosfoditioato) de antimonio, conteniendo un 10,9% en peso de antimonio.

15 Se utilizaron otras porciones del catalizador Y para la preparación de soluciones catalíticas conteniendo un 0,002 y un 0,011% en peso de estaño respecto al catalizador Y. En cada una de estas dos preparaciones se agitó con el catalizador Y una solución de la cantidad calculada de dibutilestaño bis(isooctil mercaptoacetato) en ciclohexano o tolueno, secando sobre placa caliente la mezcla resultante, hasta sequedad aparente.

25 Otras porciones del catalizador Y se emplearon también para la preparación de composiciones catalíticas conteniendo 0,011 y 0,002 partes en peso de antimonio por 100 partes en peso del catalizador Y. En cada una de estas dos preparaciones se agitó con el catalizador Y la cantidad calculada de una solución en aceite mineral de tri(O,O-dipropil fosfoditioato) de antimonio, conteniendo 10,9% en peso de antimonio, en ciclohexano. La mezcla resultante se secaba hasta sequedad aparente en placa caliente.

Cada una de las 6 composiciones catalíticas citadas se trataba de la forma siguiente. El catalizador se colocaba en un reactor de cuarzo de lecho fluido limitado y se calentaba desde temperatura ambiente (unos 25°C) hasta 900°F (482°C), mientras se fluidizaba con nitrógeno; luego se calentaba hasta 1200°F (649°C) mientras se fluidizaba con hidrógeno. Mientras se mantenía a esta temperatura, se fluidizaba el catalizador con nitrógeno durante 5 minutos, fluidizando a continuación con aire durante 15 minutos. En un caso, se fluidizaba de nuevo el catalizador con nitrógeno durante 5 minutos, a 1200°F (649°C). El catalizador se maduraba en 10 ciclos, cada uno como el descrito a continuación. Se enfriaba el catalizador hasta unos 900°F (482°C) durante 0,5-1 minuto, fluidizando con aire; luego se fluidizaba con nitrógeno, mientras se mantenía aproximadamente a 900°F (482°C) durante alrededor de 1 minuto. Luego se calentaba hasta 1200°F (649°C) durante 2 minutos, mientras se fluidizaba con nitrógeno e hidrógeno; luego se mantenía a 1200°F (649°C) durante 1 minuto mientras se fluidizaba con nitrógeno y se mantenía a 1200°F (649°C) 10 minutos mientras se fluidizaba con aire. Finalizados estos 10 ciclos de maduración, se enfriaba el catalizador hasta temperatura ambiente (unos 25°C) mientras se fluidizaba con nitrógeno.

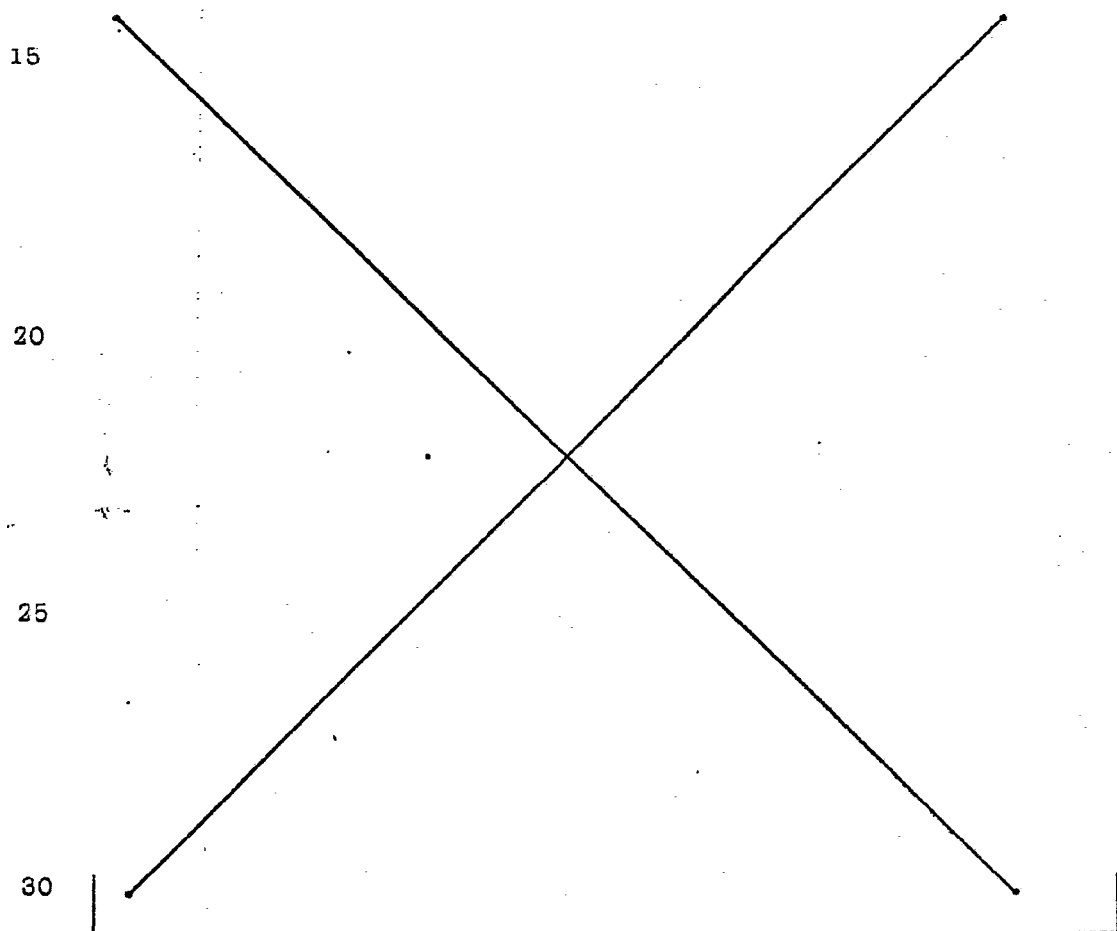
Los 6 catalizadores madurados de acuerdo con el método descrito y el catalizador Y se evaluaban en 7 series de ciclos de cracking-regeneración, en los cuales el paso de cracking se realizaba para una gama de relaciones catalizador/aceite, utilizando unos 35-37 g. del catalizador como lecho fluidificado limitado en un reactor de

cuarzo y empleando como alimentación en el paso de cracking una mezcla consistente en 68,12 partes en peso de gas oil, 11,98 partes en peso de un aceite cíclico pesado y 19,87 partes en peso de aceite de fangos. En cada ciclo el paso del cracking se llevó a cabo a 950°F (510°C) y a presión aproximadamente atmosférica durante 0,5 minutos, y el paso de regeneración se realizó a 1200°F (649°C) y a presión aproximadamente atmosférica durante unos 30 minutos, empleando aire fluidizante y purgando el reactor con nitrógeno antes y después de cada paso de cracking.

La mezcla de alimentación usada en el proceso de cracking tenía una gravedad API a 60°F (16°C) de 25,4 determinada de acuerdo con la Tabla II. El componente de gas oil, el de aceite cíclico pesado y el de aceite de fangos de la mezcla de alimentación tenían una gravedad API respectiva de 27,3, 17,5 y 2,2, determinadas por el mismo método. El análisis del componente de gas oil demostró que contenía un 0,99% en peso de azufre y un 0,133% en peso de nitrógeno.

En la Tabla VIII se resumen resultados de pruebas de cracking realizadas para diversas relaciones catalizador/aceite. Se incluyen todas las pruebas realizadas con un catalizador dado, excepto aquellas que dieron resultados erráticos debido a fallo humano o malfuncionamiento de algún aparato. Concretamente, se han omitido las pruebas con un balance fuera del 100% \pm 5%. Las pruebas con un catalizador dado se realizaron en el orden indicado. En los casos en que el catalizador había sido tratado con estaño, no transcurrieron más de 6 días entre

- el momento de preparación y tratamiento del catalizador y el momento de la realización de la primera prueba, o entre cada dos pruebas consecutivas, incluyendo los tests con error por causa de los factores citados. Las figuras 5 8) y 9) comparan gráficamente tests seleccionados dados en la Tabla VIII, una serie de al menos 5 tests con una composición catalítica dada para distintas relaciones catalizador/aceite, estando ajustada la curva para que se obtuvieran lo más regular posible. Aparecen como puntos aislados un par de pruebas con una composición catalítica dada a una relación catalizador/aceite casi constante, representando cada punto la media de los valores en que se basa.



474430

Test del cracking	Catalizador % en peso del elemento añadido		Relación en peso catalizador/aceite	Volumen de conversión en % de la alimentación	Coque, % en peso de la alimentación	Rendimiento	
	Sn (1)	Sb (2)				Hidrógeno SCF/bbl convertido de la alimentación	Gasolina, % en volumen de la alimentación
1A	0	0	7,01	54,0	5,5	163	44,9
2A	0	0	6,07	52,7	4,7	156	45,0
3A	0	0	4,98	47,8	5,0	140	42,0
4A	0	0	9,02	57,6	7,0	159	49,9
5A	0	0	5,07	51,7	4,8	112	44,4
6A	0	0	4,55	48,2	4,4	113	41,7
1B	0,002	0	5,49	48,7	6,2	107	42,9
2B	0,002	0	5,51	50,4	6,6	111	46,6
1C	0,011	0	5,50	48,4	5,1	102	43,4
2C	0,011	0	5,50	47,1	5,3	126	43,0
3C	0,011	0	4,50	44,7	5,2	100	39,4
4C	0,011	0	5,00	51,6	4,6	123	44,6
5C	0,011	0	6,24	52,0	5,5	148	47,0
6C	0,011	0	5,00	48,9	5,9	135	43,5
7C	0,011	0	6,97	56,1	6,5	170	47,4
8C	0,011	0	7,98	61,0	7,8	111	46,1
9C	0,011	0	8,98	61,1	7,6	135	50,3
10C	0,011	0	4,51	47,4	4,5	113	41,6
1D	0	0,011	5,50	51,2	5,0	84	45,6
2D	0	0,011	8,03	56,6	6,4	120	50,3
3D	0	0,011	7,01	52,8	5,8	127	45,3
4D	0	0,011	6,24	55,3	5,1	125	46,9
5D	0	0,011	5,00	45,3	4,9	96	41,8
6D	0	0,011	4,50	45,7	4,4	79	39,6
7D	0	0,011	5,00	48,6	5,3	80	44,1
8D	0	0,011	8,99	59,8	7,1	111	50,0
9D	0	0,011	7,00	54,8	6,0	94	44,1
10D	0	0,011	5,49	49,5	5,3	82	46,0
11D	0	0,011	6,22	55,4	5,5	80	47,6

T A B L A VIII

30

25

20

15

10

5

1

30 25 20 15 10 5

T A B L A VIII (Continuación)

Test del cracking	Catalizador % en peso del elemento añadido		Relación en peso catalizador/aceite	Volumen de conversión en % de la alimentación	Conque, % en peso de la alimentación	Hidrógeno SCF/bbl convertido de la alimentación	Gasolina, % en volumen de alimentación
	Sn (1)	Sb (2)					
1E	0	0,02	5,58	52,2	5,0	88	43,2
2E	0	0,02	5,46	54,4	4,6	73	45,1
1F	0,001	0,01	5,53	54,3	5,2	131	48,6
2F	0,001	0,01	5,48	47,9	4,0	103	43,8
3F	0,001	0,01	8,02	58,4	7,3	80	51,2
4F	0,001	0,01	7,02	58,7	5,3	107	51,6
5F	0,001	0,01	8,98	58,6	7,7	75	49,5
6F	0,001	0,01	6,24	56,7	6,7	82	46,0
7F	0,001	0,01	5,00	47,7	5,1	73	44,6
8F	0,001	0,01	5,00	49,5	4,9	95	45,6
9F	0,001	0,01	5,49	50,9	6,2	64	43,1
10F	0,001	0,01	6,01	52,2	5,9	61	46,2
11F	0,001	0,01	4,48	46,0	5,2	78	39,3
1G	0,002	0,02	6,99	53,6	4,9	123	43,8
2G	0,002	0,02	5,49	48,2	4,7	103	44,6
3G	0,002	0,02	6,23	50,5	5,4	104	46,6
4G	0,002	0,02	8,03	57,1	7,2	158	47,7
5G	0,002	0,02	9,02	59,4	6,5	115	50,0

(1) Basado en el peso del catalizador antes de la adición de dibutilestano bis(isooctil mercaptoacetato) y antes de la adición de antimonio, si la hubo.
 (2) Basado en el peso del catalizador antes de la adición de antimonio como tri(O,O-di-propil fosfoditioato) de antimonio y antes de la adición de estaño; si la hubo.

Basados en el mismo razonamiento que el aplicado en el Ejemplo III, la figura 8) demuestra que el catalizador conteniendo 0,002 partes en peso de estaño y 0,02 partes en peso de antimonio por cada 100 partes en peso del catalizador antes de su tratamiento con los compuestos de antimonio y estaño produce un nivel sorprendentemente bajo de coque para una baja relación catalizador/aceite, por ej, de 5,5:1. La figura 9) muestra, sorprendentemente, que el catalizador que contenía 0,001 partes en peso de estaño y 0,01 partes en peso de antimonio por 100 partes en peso del catalizador, antes del tratamiento con antimonio y estaño, produce un rendimiento en gasolina muy alto para relaciones catalizador/aceite de cerca de 5 a cerca de 9 (en peso), una conversión de alimentación sorprendentemente elevada para relaciones catalizador/aceite intermedias y un nivel muy bajo de hidrógeno para relaciones de 6 a 9.

E J E M P L O V

Se incluye este ejemplo calculado para indicar la aplicación industrial del presente descubrimiento. En un equipo comercial de cracking con 200 TM de catalizador del cracking, se termofraccionan diariamente 24.300 bbl de aceite con una gravedad API de 20,8. Para establecer el nivel de un 0,15% de Sb y un 0,015% (en peso ambos) de Sn en el catalizador, (referido al catalizador no tratado), se adiciona a la alimentación tri(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio en la cantidad suficiente para proporcionar 6 ppm de antimonio, así como dibutilestaño bis(isooctil mercaptoacetato) en la cantidad suficiente para proporcionar 0,6 ppm de estaño, cada uno durante 17 días. Alternativamente, se pueden añadir a la alimenta-

ción durante 10 días tri(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio en cantidad suficiente para proporcionar 9 ppm de Sb, y dibutilestaño bis(isooctilmercaptoacetato) en cantidad suficiente para proporcionar 0,9 ppm de estaño.

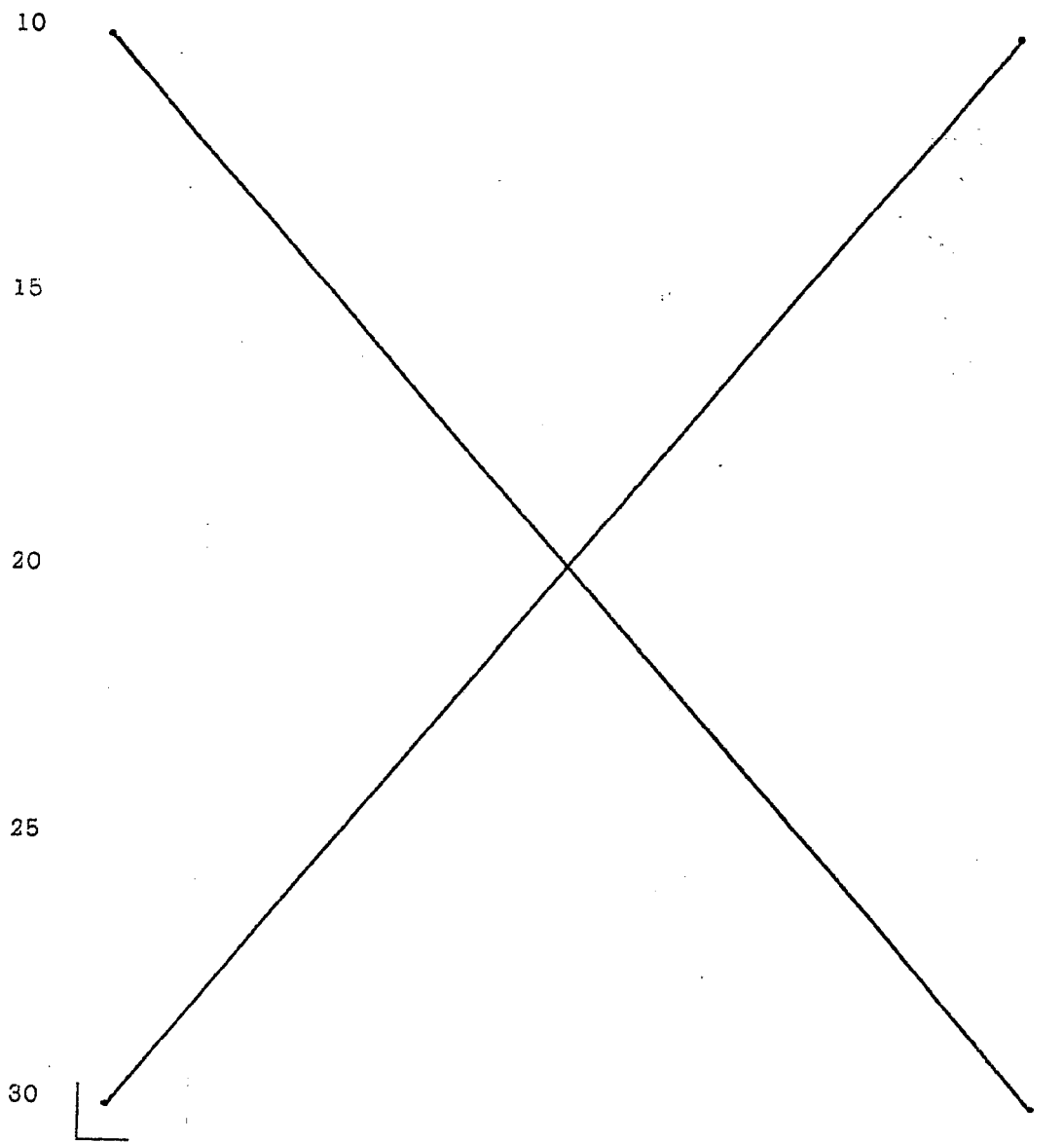
5 A fin de mantener los niveles de antimonio y estaño respectivamente a un 0,15% y un 0,015% en peso, hay que mantener las adiciones de los compuestos de estaño y antimonio a la alimentación a una velocidad tal que dé una alimentación conteniendo 3 ppm de antimonio y 0,3 ppm de estaño, si se retiran diariamente 8 TM del sistema del reactor del cracking y se sustituyen por catalizador nuevo. Si únicamente se retiran 6 TM diarias, esta adición sería suficiente para mantener los niveles de antimonio y estaño en el sistema catalizador a 0,195% y 0,0195% en peso, respectivamente. Esto quiere decir que 652,5 libras de una solución en aceite mineral de tri(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio, con un contenido en antimonio del 11% en peso, y 39,65 libras de dibutilestaño bis(isooctil mercaptoacetato) comercial con un contenido en estaño del 18,1% en peso deben añadirse diariamente a la alimentación, durante 10 días (435 y 26,41 libras, respectivamente, para 17 días) a fin de conseguir los niveles especificados de Sb y Sn en el catalizador. Hay que añadir diariamente a la alimentación 217,5 libras de esta solución en aceite mineral de tri(0,0-dipropil fosfoditioato) de antimonio y 13,26 libras del dibutilestaño bis(isooctil mercaptoacetato) comercial para mantener estos niveles especificados.

30 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de mo-

474430

- [modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y má-
quinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán
tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aque-
llos que mejor convengan en tanto no alteren fundamental -
5 mente las particularidades características.

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



REIVINDICACIONES

- 1). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, en el que se provee un agente apto para la pasivación de metales contaminantes sobre un adecuado catalizador de cracking, c a r a c t e r i z a d o por establecerse para dicho agente:
- 5
- a) al menos un compuesto de antimonio o antimonio elemental, y
 - b) al menos un compuesto de estaño o estaño elemental.
- 10
- 2). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, según la reivindicación 1), caracterizado porque la relación de peso antimonio-estaño establecida en dicho agente de pasivación es del orden de
- 15 0,001:1 a 1000:1.
- 3). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado por ser la relación de peso citada en dicho agente inferior a 100:1.
- 20
- 4). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 3), caracterizado por ser la citada relación de peso en dicho agente inferior a 50:1.
- 5). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 4), caracterizado por ser la citada relación de peso en dicho agente inferior a 20:1.
- 25
- 6). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 5), caracterizado por ser la relación de peso en
- 30

dicho agente inferior a 15:1.

7). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 3), caracterizado por ser la citada relación de peso en dicho agente al menos de 0,01:1.

8). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con las reivindicaciones 1) ó 4), caracterizado por ser la citada relación de peso en dicho agente al menos de 0,05:1.

9). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con las reivindicaciones 1) ó 5), caracterizado por ser la citada relación de peso en dicho agente al menos de 2:1.

10). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por ser la citada relación de peso en dicho agente al menos de 5:1.

11). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con una de las reivindicaciones presentes, caracterizado porque en dicho agente de pasivación el compuesto de antimonio citado está elegido de uno de los grupos consistentes en óxidos de antimonio, sulfuros de antimonio, selenuros de antimonio, telururos de antimonio, sulfatos de antimonio, ácidos antimónicos, haluros de antimonio, haluros de antimonilo, antimonuros, carboxilatos de antimonio, tiocarboxilatos de antimonio, tiocarbonatos de antimonio, carbonatos de antimonio, compuestos de trihidrocarbilarantimonio, óxidos de trihidrocarbilarantimonio, sales antimó

nicas de compuestos fenólicos, sulfonatos de antimonio, carbamatos de antimonio, tiocarbamatos de antimonio, fosfitos de antimonio, fosfatos de antimonio y tiofosfatos de antimonio, y por pertenecer el compuesto de estaño a uno de los grupos consistentes en óxidos de estaño, sulfuros de estaño, selenuros de estaño, telururos de estaño, sulfatos de estaño, ácidos estánnicos, haluros de estaño, oxihaluros de estaño, carboxilatos de estaño, tiocarboxilatos de estaño, tiocarbonatos de estaño, carbonatos de estaño, compuestos de tetrahidrocarbilestaño, óxidos de dihidrocarbilestaño, dihidrocarbilestaño bis(hidrocarbilo mercapturo)s, sales de estaño de compuestos fenólicos, sales de estaño de compuestos tiofenólicos, sulfonatos de estaño, carbamatos de estaño, tiocarbamatos de estaño, fosfitos de estaño, fosfatos de estaño, tiofosfatos de estaño y dihidrocarbilestaño bis(0,0-dihidrocarbilo tiofosfato)s.

12). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 11), caracterizado por comprender dicho compuesto de antimonio un tiofosfato de antimonio.

13). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 12), caracterizado por comprender dicho compuesto de antimonio tri(0,0-dipropilfosfoditioato de antimonio).

14). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con las reivindicaciones 12) ó 13), caracterizado por comprender dicho compuesto de estaño un óxido de dihidrocarbilestaño.

15). Procedimiento perfeccionado de cracking

catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 14), caracterizado por comprender dicho compuesto de estaño un óxido de dibutilestaño.

16). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con las reivindicaciones 12) ó 13), caracterizado por comprender dicho compuesto de estaño un dihidrocarbilestaño bis(hidrocarbilo mercaptoacetato).

17). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 16), caracterizado por comprender dicho compuesto de estaño dibutilestaño bis(isooctilmercaptoacetato).

18). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con las reivindicaciones 12) ó 13), caracterizado por comprender dicho compuesto de estaño un tio-fosfato de estaño.

19). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 18), caracterizado por comprender dicho compuesto de estaño 0,0-dipropil - fosfoditioato estánnico.

20). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, en que se provee una composición modificada de catalizador del cracking formada por un catalizador del cracking constituido por un agente modificante caracterizado por estar definido en una de las reivindicaciones 1) a 19).

21). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 20), caracterizado porque en dicha composición, el catalizador del cracking tiene una cantidad desacti-

vante de uno o más de los metales níquel, hierro y vanadio, depositados sobre el mismo.

22). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 20), caracterizado porque para dicha composición se utiliza un catalizador de cracking nuevo.

23). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 20), caracterizado por ser dicho catalizador del cracking una mezcla de catalizador del cracking nuevo y no nuevo.

24). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 20), caracterizado porque en la citada composición cada uno de dichos agentes A) y B) se encuentra presente entre un 0,005 y un 8% en peso, refiriéndose dicho porcentaje al peso del citado catalizador del cracking antes de la adición de A) y B).

25). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20) a 23), caracterizado porque en dicha composición la cantidad de cada uno de los agentes A) y B) es la suficiente para proporcionar al menos 0,0001 % en peso de antimonio y al menos un 0,0001 % en peso de estaño, referidos los % al peso del citado catalizador del cracking antes de la adición del citado agente.

26). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos de acuerdo con la reivindicación 25), caracterizado porque la cantidad de antimo-

no en dicha composición varía entre el 0,005 y el 2% en peso, y la de estaño entre el 0,0005 y el 2% en peso.

27). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 25), caracterizado porque la cantidad de antimonio en dicha composición oscila aproximadamente entre el 0,01 y el 1% en peso, y la cantidad de estaño varía entre el 0,001 y el 1% en peso.

28). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 25), caracterizado porque la cantidad de antimonio en dicha composición se encuentra entre los límites de 0,05 y 0,8% en peso y la de antimonio entre 0,0001 y el 0,8% en peso.

29). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con una de las reivindicaciones 20), 23) a 28), precedentes, teniendo depositada sobre dicha composición una cantidad perjudicial de al menos uno de los siguientes metales contaminantes: hierro, cobre, cobalto y vanadio, caracterizado por el hecho de que la relación de peso de antimonio en A) a estaño en B) es tal que provoca la pasivación de uno al menos de los citados metales contaminantes sobre el citado catalizador del cracking en cantidad superior a la suma de los efectos pasivantes de A) y de B) individualmente.

30). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, según reivindicaciones 1) a 19), caracterizado por la puesta en contacto de una sustancia hidrocarbonada con un catalizador del cracking

en condiciones de cracking, habiendo sido modificado dicho catalizador por una cantidad modificante de un agente pasivador de metales contaminantes.

5 31). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 30), caracterizado por estar definido el citado catalizador del cracking en una de las reivindicaciones 20) a 29).

10 32). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con las reivindicaciones 30) ó 31), caracterizado por adicionarse A) y B) al hidrocarburo citado.

15 33). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30) a 32), caracterizado porque el contenido total en metales efectivos de níquel, hierro y vanadio en el citado hidrocarburo se halla entre los límites 40 a 800 ppm.

20 34). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con una de las reivindicaciones 30) a 33) precedentes, caracterizado por contener dicho hidrocarburo una cantidad perjudicial de uno de los siguientes metales contaminantes: níquel, hierro y vanadio, y porque la cantidad modificante del agente comprende al menos cerca de un 0,0001% en peso de antimonio y al menos un 0,0001% en peso de estaño, refiriéndose los % en peso al peso del citado catalizador del cracking antes de su puesta en contacto con A) y B).

25 30 35). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con cualquiera de

Las reivindicaciones 30) a 34) para el cracking de un hidrocarburo que contenga una cantidad perjudicial de uno de los metales contaminantes hierro, vanadio y níquel, por el cual el hidrocarburo se pone en contacto con un catalizador no modificado, bajo condiciones de cracking, caracterizado por poner en contacto dicho catalizador del cracking no modificado con el citado agente, usando cierta cantidad suficiente de al menos antimonio y un compuesto de antimonio para producir al menos una de las mejoras de aumento de la actividad catalítica aumento en la producción de combustibles líquidos, disminución de la producción de coque y de hidrógeno, con respecto al catalizador no modificado, y usando la cantidad suficiente de estaño y compuestos de estaño para producir al menos una de las mejoras citadas en proporción superior a la que la misma cantidad de estaño y compuestos de estaño podrían producir sobre el citado catalizador no modificado en ausencia de antimonio y compuestos de antimonio.

36). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30) a 35), caracterizado por poner en contacto el catalizador no modificado del cracking con el agente, y poniendo posteriormente en contacto la citada composición catalítica modificada con el hidrocarburo.

37). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30) a 36), caracterizado asimismo por:

a) introducir dicho flujo de alimentación hidrocarbónica en la zona de cracking.

b) poner en contacto el flujo de alimentación de hidrocarburo en dicha zona de cracking con un catalizador del cracking en condiciones de alta temperatura para obtener un producto termofraccionado.

c) retirada de dicho producto termofraccionado de la zona de cracking.

d) separación de dicho producto termofraccionado del citado catalizador.

e) introducción de dicho catalizador en una zona de regeneración.

f) puesta en contacto de dicho catalizador en la citada zona de regeneración con un gas libre conteniendo oxígeno para quemar al menos parte del coque depositado sobre dicho catalizador.

g) reintroducción del citado catalizador regenerado en la zona de cracking.

38). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 37), caracterizado por la puesta en contacto del citado catalizador del cracking con A) y B) de los citados agentes en medio reductor y bajo elevada temperatura.

39). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindicación 37), caracterizado por la adición del citado agente al hidrocarburo mediante adición separada de A) y B) al citado hidrocarburo.

40). Procedimiento perfeccionado de cracking catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivindi-

cación 37) en el que el citado agente se mezcla con el
citado catalizador del cracking regenerado antes de la
introducción en la zona de cracking.

41). Procedimiento perfeccionado de cracking
5 catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivin-
dicación 37), en el que el agente se deposita en el
nuevo catalizador del cracking y la composición resul-
tante se introduce en la citada zona de regeneración.

42). Procedimiento perfeccionado de cracking
10 catalítico de hidrocarburos, según reivindicaciones 1)
á 19), caracterizado por la pasivación de al menos uno
de los metales contaminantes níquel, hierro, cobre,
cobalto y vanadio, especialmente de níquel, hierro y
vanadio, sobre un catalizador del cracking, mediante la
15 puesta en contacto de dicho catalizador con un agente
pasivante, utilizándose como tal agente pasivante uno
cualquiera de los definidos en las citadas reivindica-
ciones 1) á 19).

43). Procedimiento perfeccionado de cracking
20 catalítico de hidrocarburos, de acuerdo con la reivin-
dicación 42), caracterizado porque la relación entre el
agente del tratamiento y el catalizador del cracking es
la definida en las reivindicaciones 20) á 29).

44). "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE CRACKING
25 CATALÍTICO DE HIDROCARBUROS".

.....

30 Todo según queda expuesto y reivindicado en la

- [presente Memoria, que consta de sesenta y nueve hojas
foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y nueve
hojas de dibujos que con la misma se acompañan.

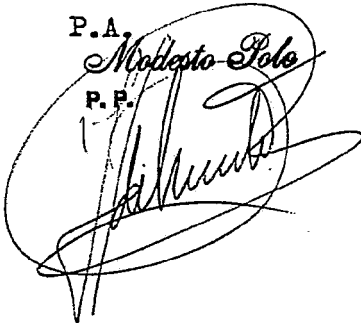
MADRID, 23 de Octubre de 1.978.

5

P.A.

Modesto Polo

P.F.



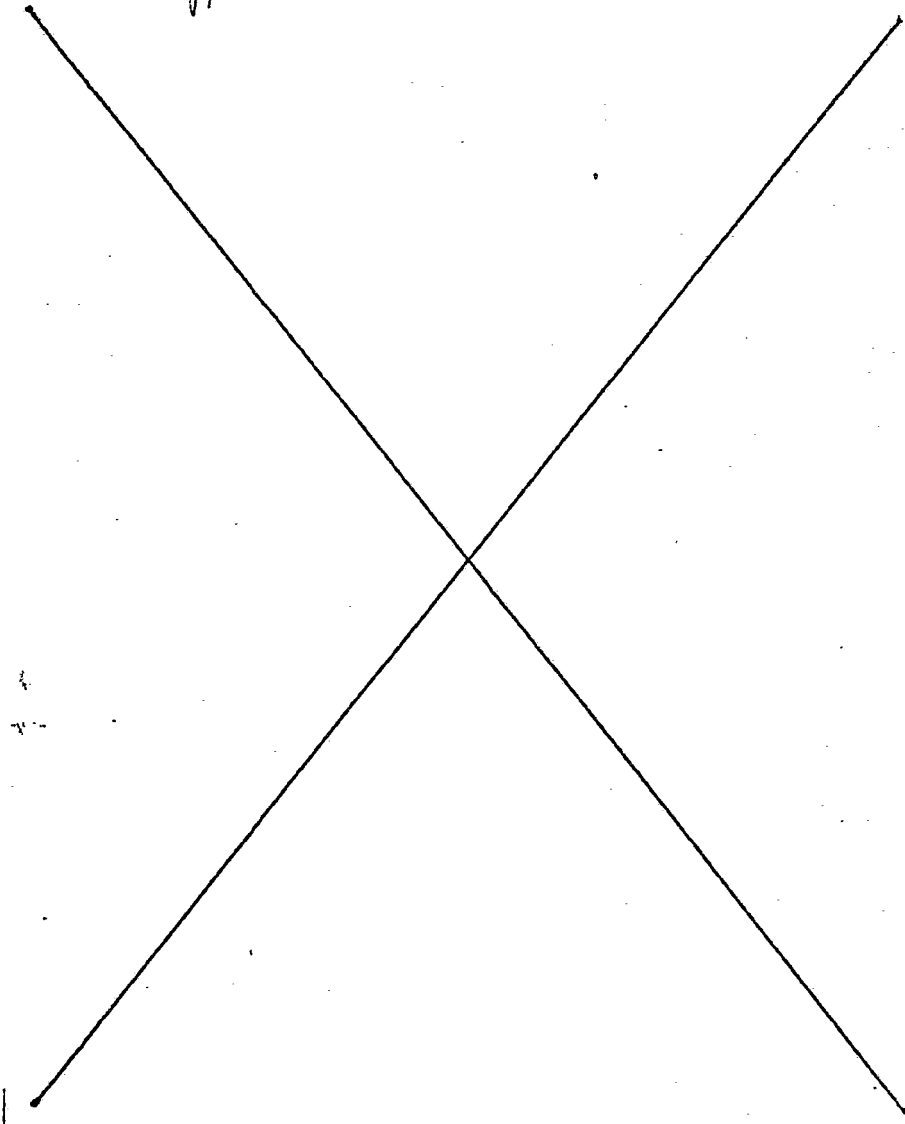
10

15

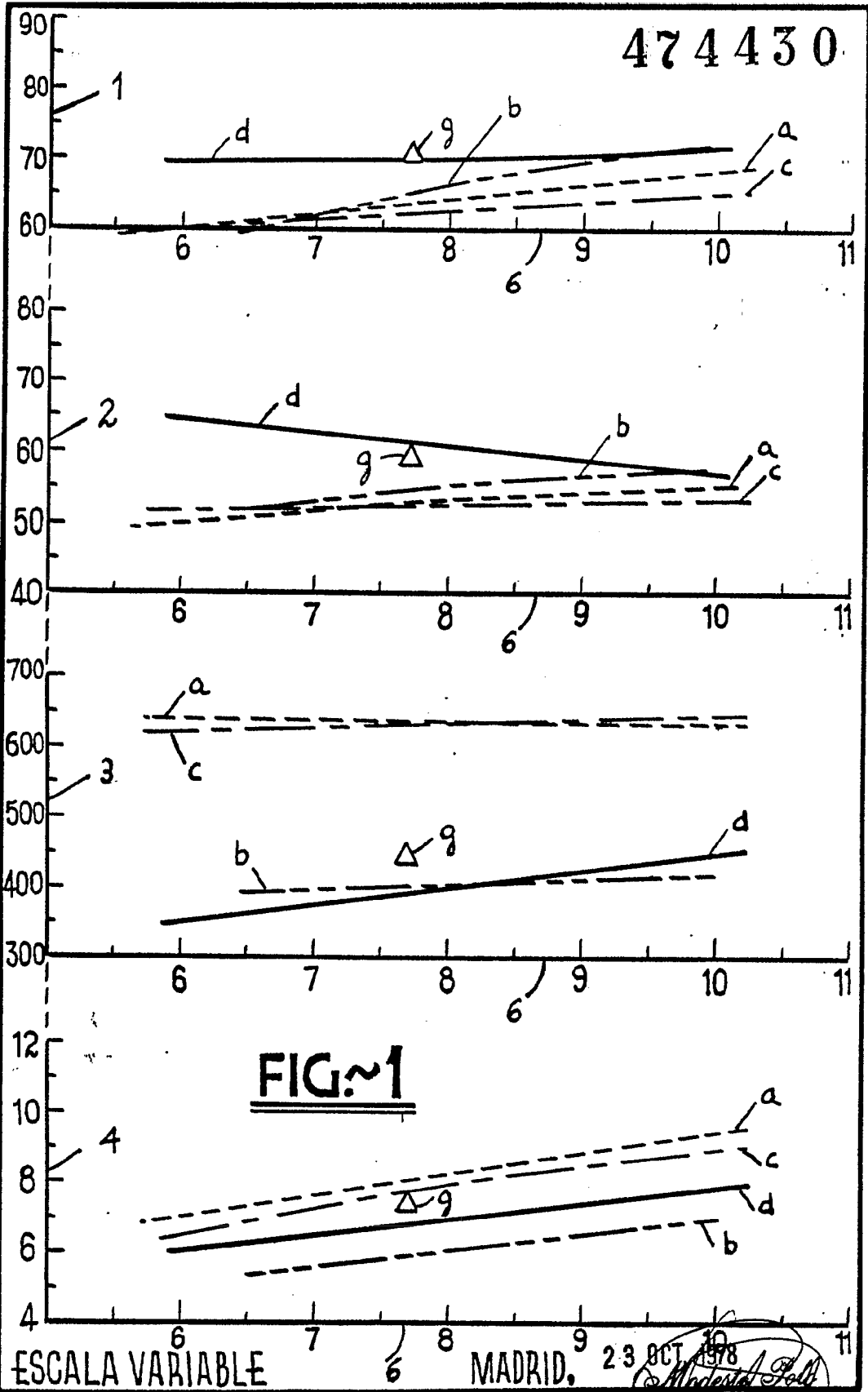
20

25

30



474430



474430

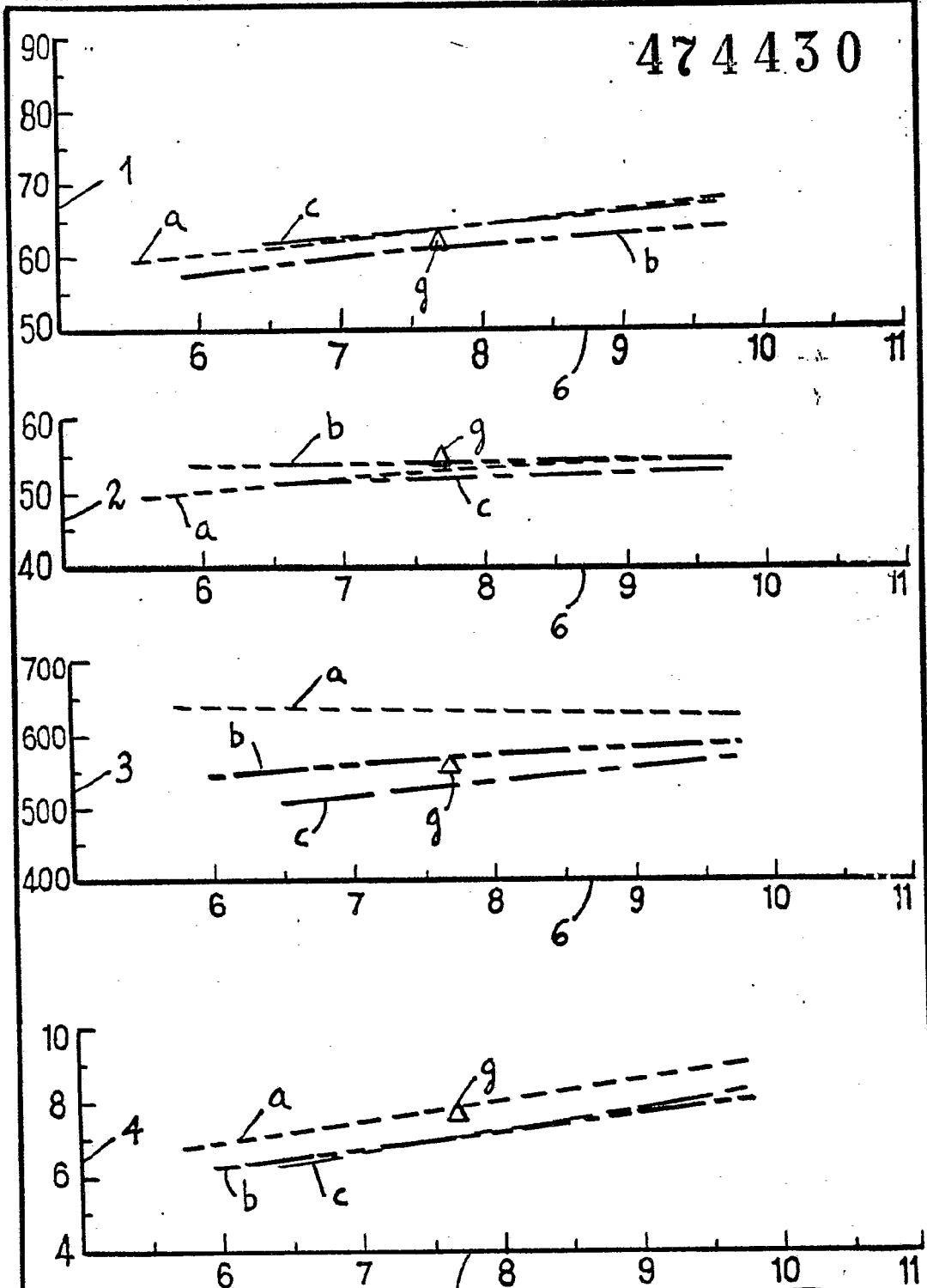


FIG. 2

MADRID, 23 OCT. 1978

Modesto Polo
P.P.

ESCALA VARIABLE

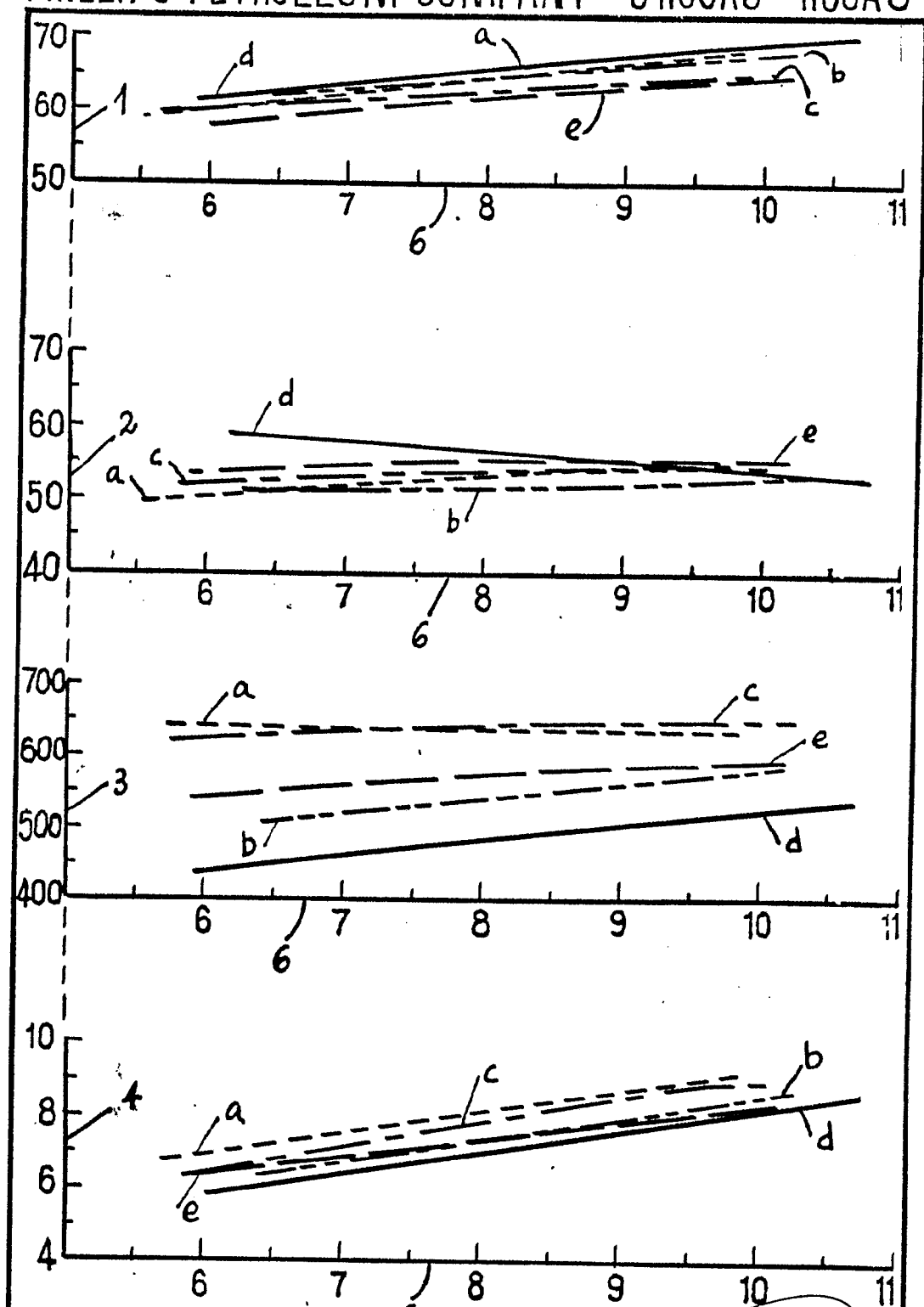
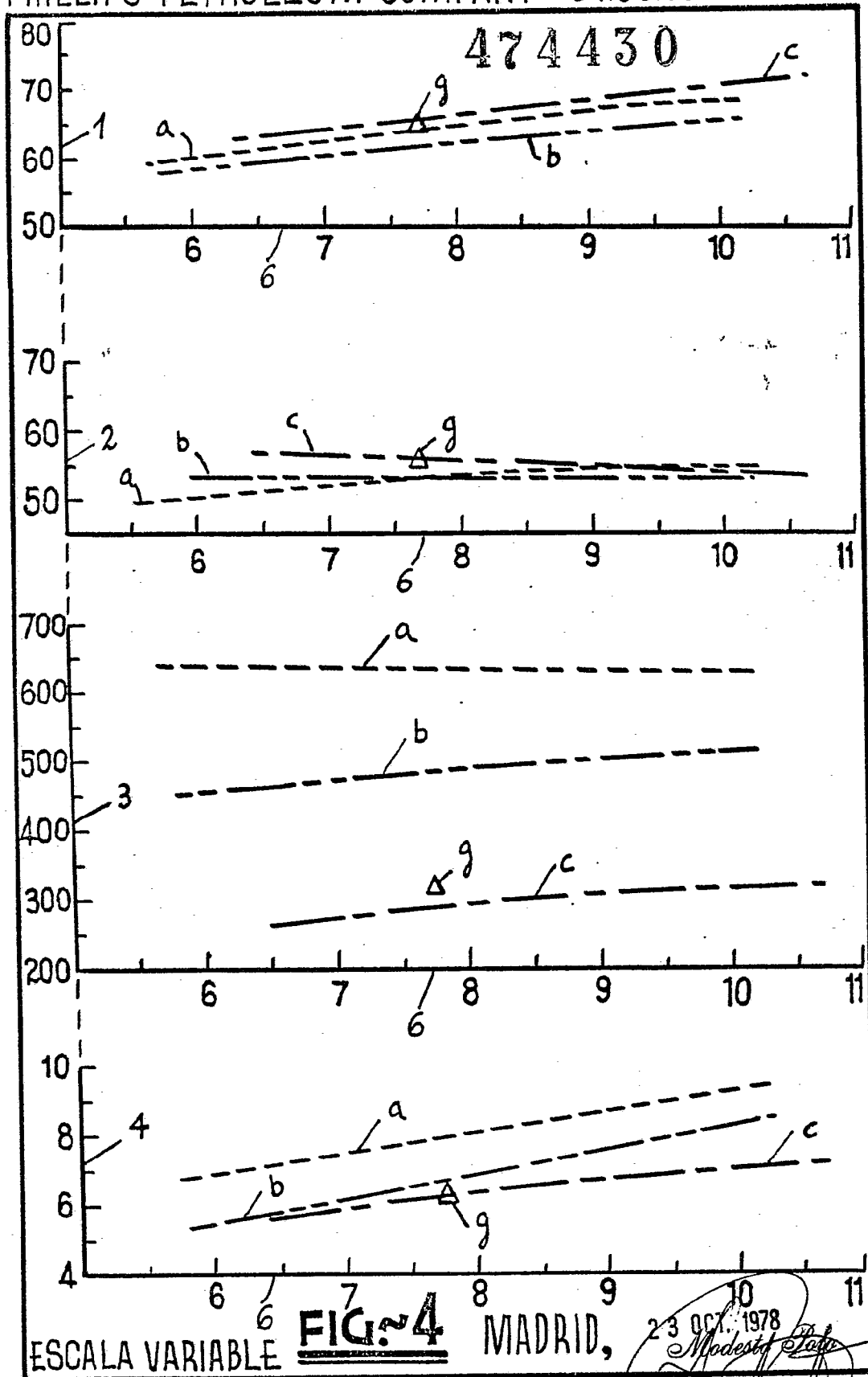


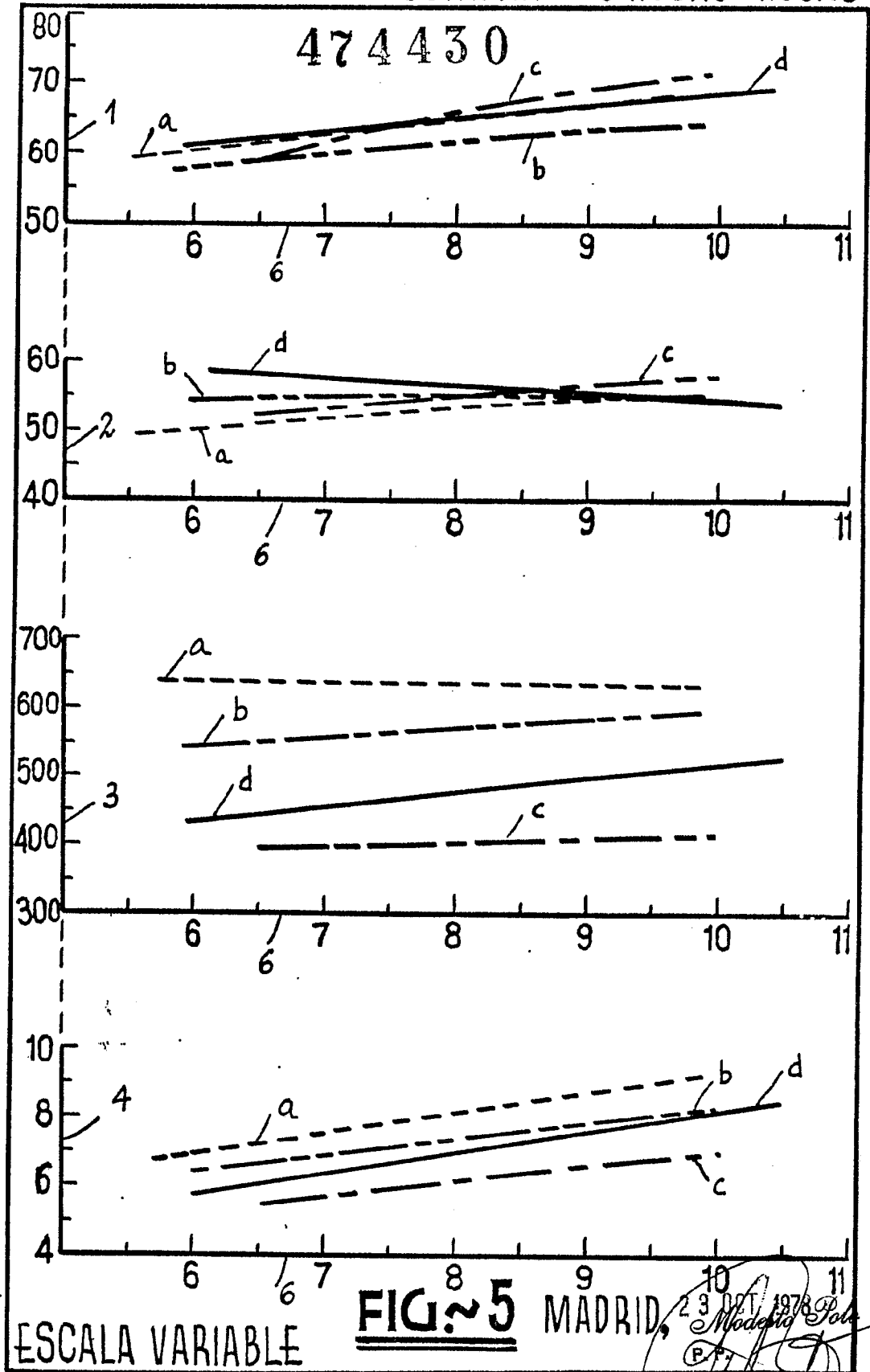
FIG. 3

ESCALA VARIABLE

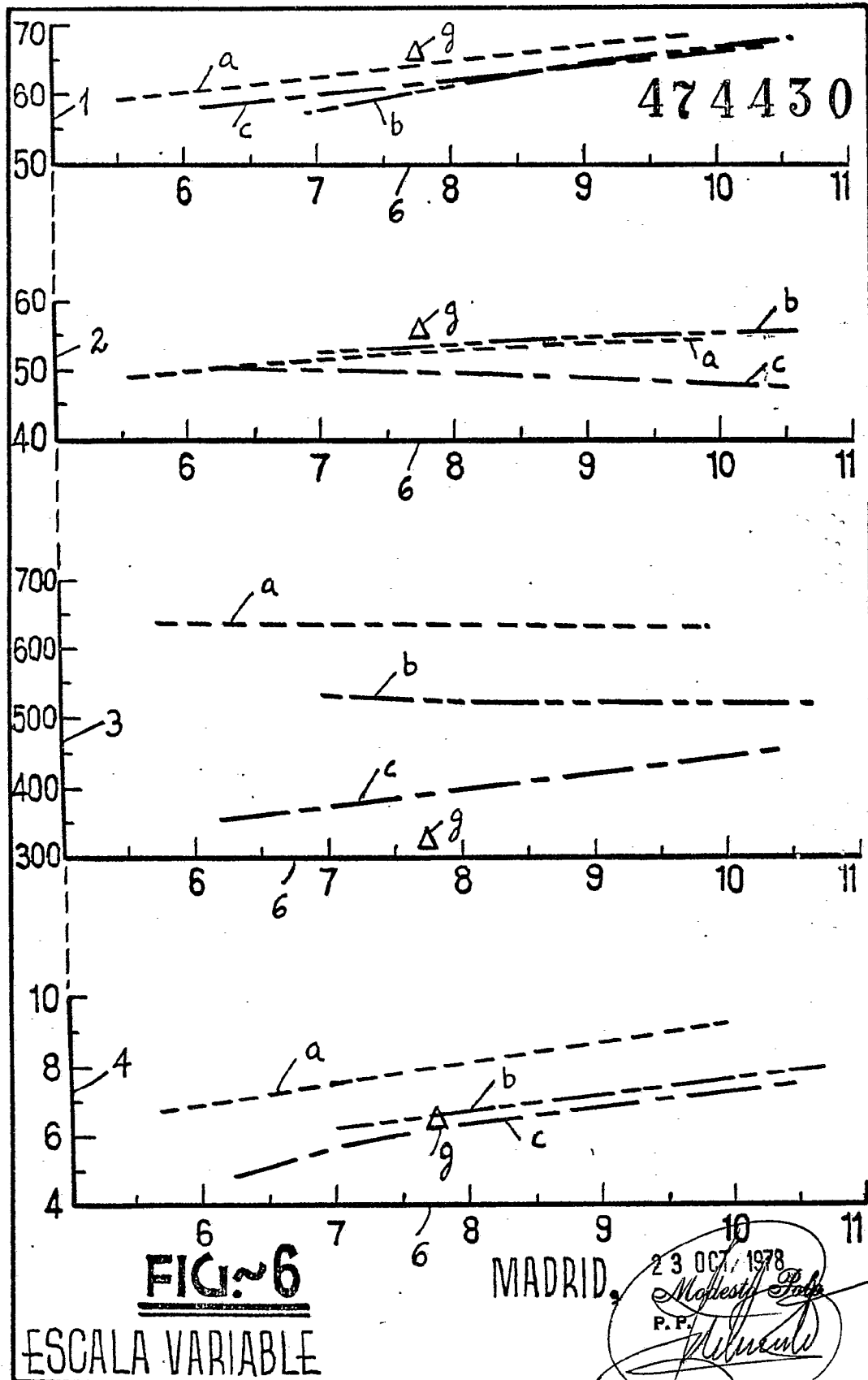
MADRID, 23 OCT. 1978
Modelo F-10
P. 1
[Signature]

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY 9HOJAS~HOJA 4^a





PHILLIPS PETROLEUM COMPANY 9 HOJAS ~ HOJA 6ª



474430

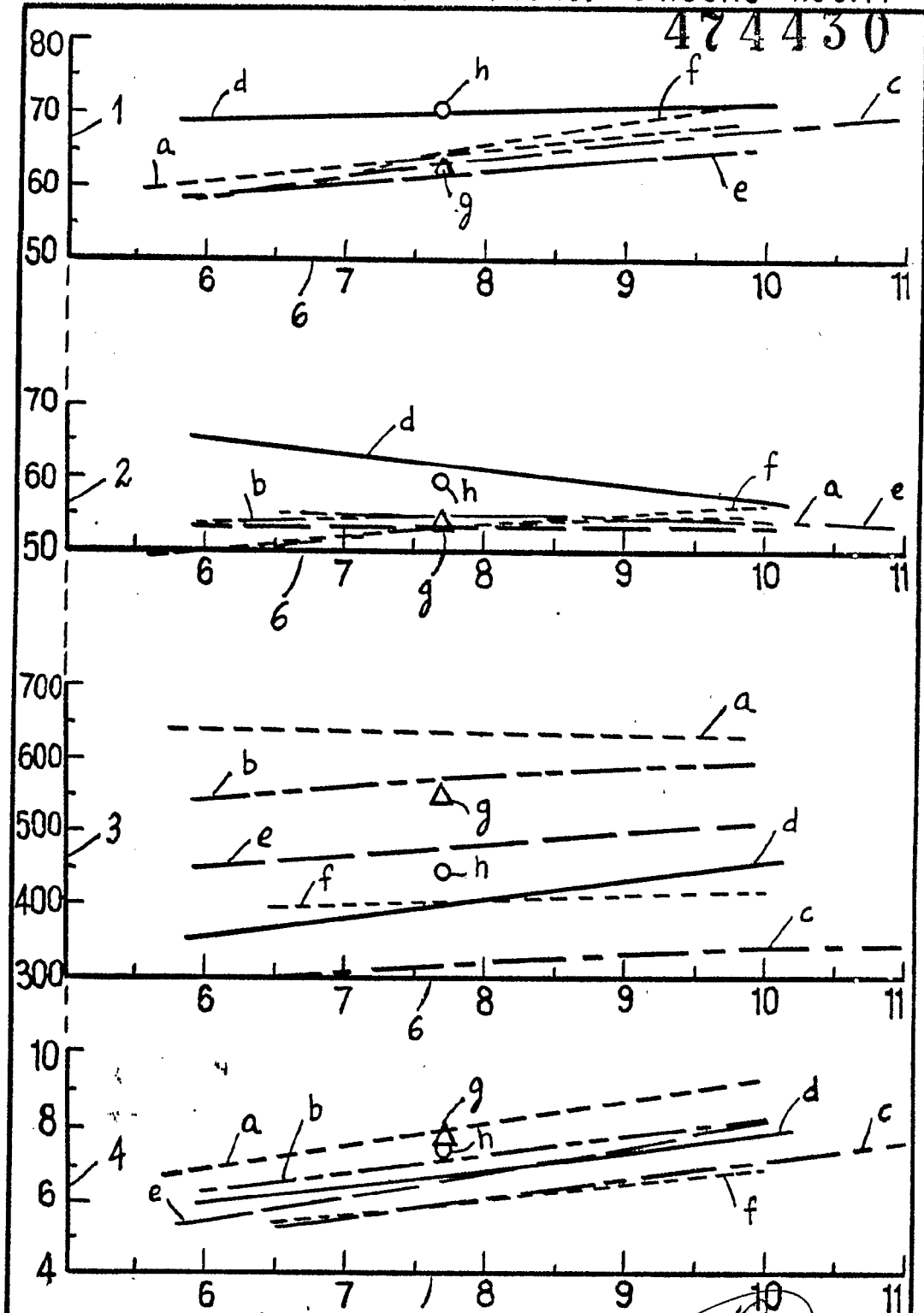


FIG.~7

ESCALA VARIABLE

MADRID,

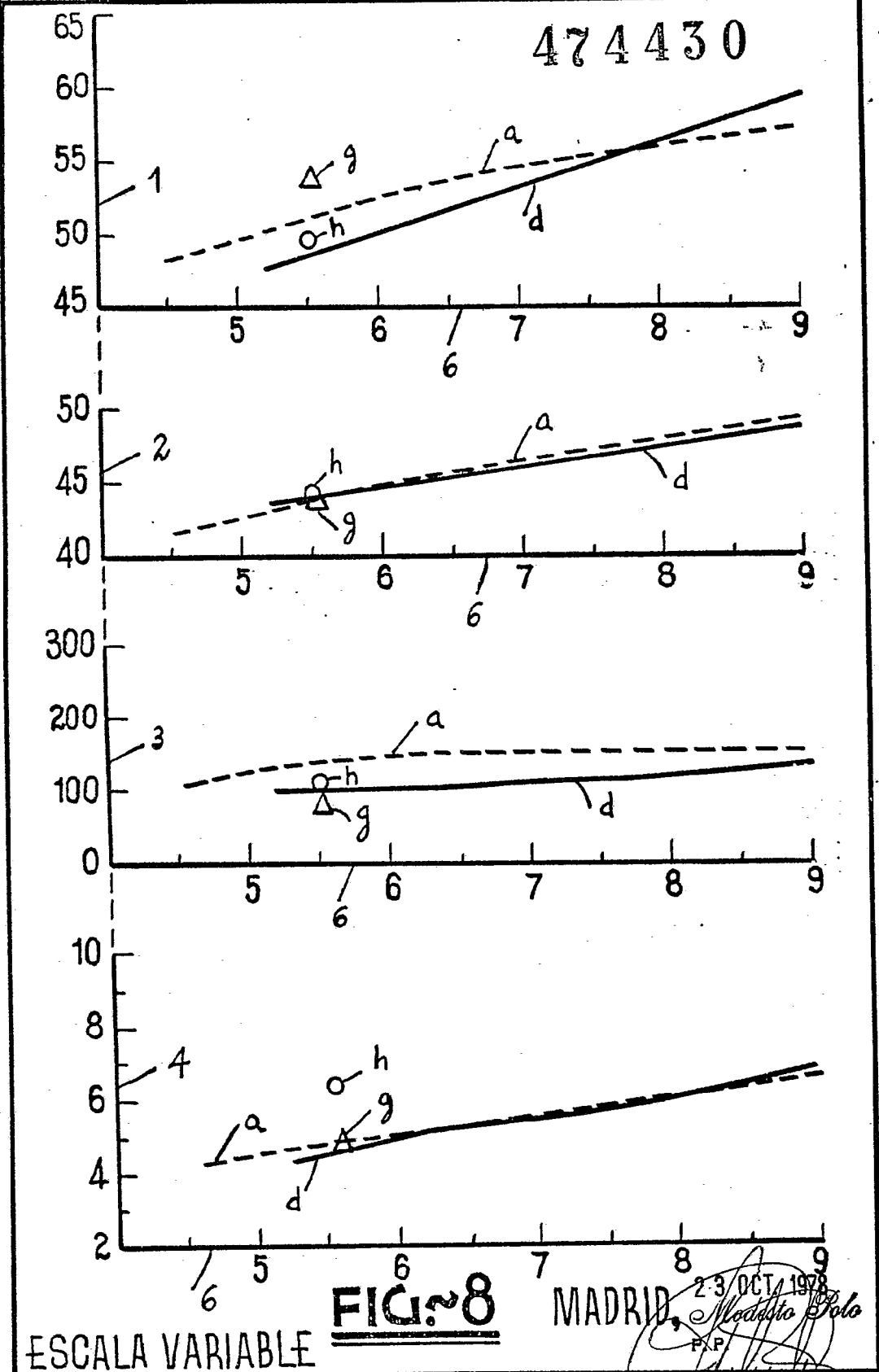
23 OCT. 1978

P.F.

M. P. P.
[Signature]

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY 9 HOJAS ~ HOJA 8^g

474430



ESCALA VARIABLE

FIG. 8

MADRID, 2-3 OCT 1978
Medardo Polo
 P.A.P.

