

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Comisión de Patentes y Registro de la Propiedad Industrial  
Registro de la Memoria adjunta

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	<b>478523</b>	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	12 MARZO 1.979	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(23) PAIS
(31) NUMERO		
886.030	13 Marzo 1.978	EE.UU. de Norteamerica

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G 11/02	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE CRACKING DE HIDROCARBUROS".

(71) SOLICITANTE (ES)

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)

Dwight Lamar McKay.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador apto para el cracking de hidrocarburos.

La mezcla de hidrocarburos que contiene hidrocarburos de alto peso molecular se somete a piezopirólisis catalítica poniéndola en contacto a temperaturas elevadas con un catalizador de cracking, con lo cual se producen destilados ligeros tal como la gasolina. Sin embargo el catalizador de cracking se va deteriorando gradualmente durante este proceso. Uno de los motivos de este deterioro es el depósito de metales contaminantes tales como el níquel, vanadio y hierro sobre el catalizador dando lugar a una mayor producción de hidrógeno y de cok, y a una menor actividad del catalizador para el cracking. Estos metales reducen además la conversión de los hidrocarburos en gasolina. Por lo tanto existe la necesidad de un procedimiento de cracking o de un catalizador modificado de cracking que impida o reduzca los efectos perjudiciales de estos contaminantes metálicos.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención el facilitar un procedimiento mejorado de cracking catalítico, un procedimiento para el pasivo de los metales contaminantes depositados sobre un catalizador de cracking, un procedimiento para la regeneración del catalizador de cracking usado, un catalizador de cracking modificado, y un catalizador de cracking que proporcione elevados rendimientos y selectividad para gasolina o combustibles hidrocarburos de alto punto de ebullición.

Según la presente invención, hemos descubierto que los efectos adversos del níquel, vanadio y hierro sobre el catalizador de cracking, pueden evitarse o reducirse, po-

niendo en contacto el catalizador de cracking con por lo me-  
nos un agente tratante seleccionado de entre el grupo com-  
puesto por telurio elemental, óxidos de telurio y compues-  
tos susceptibles de ser invertidos en telurio elemental o en  
5 óxido del mismo durante el cracking o la regeneración del  
catalizador, para lo cual se añade al catalizador de crac-  
king una cantidad modificante de dicho agente tratante.

La adición del agente tratante al catalizador de  
cracking, de acuerdo con la presente invención, bien antes  
10 de, durante o después de su utilización, logra un incremen-  
to en la actividad del catalizador, un aumento en la produc-  
ción de gasolina o de combustibles hidrocarburos de alto  
punto de ebullición, y una disminución en la producción de  
hidrógeno.

15 De acuerdo con unas de las realizaciones de esta  
invención, se presenta un nuevo catalizador de cracking que  
ha sido preparado poniendo en contacto un catalizador de  
cracking convencional con un agente tratante que contenga  
telurio, de la manera y en la cantidad que aquí se descri-  
ben.  
20

Como ejemplos de algunos agentes tratantes que  
contengan telurio y que pueden utilizarse para ponerse en  
contacto con el catalizador de cracking, podemos mencionar  
aquellos que se seleccionan del grupo compuesto por telurio  
25 elemental, monóxido de telurio, dióxido de telurio, trióxi-  
do de telurio, ácido teluroso, ácido telúrico, metóxido de  
telurio y etóxido de telurio, así como mezclas de los ante-  
riores. El telurio elemental es el agente tratante que se  
prefiere actualmente.

30 El térmico "catalizador de cracking" tal como

aquí se utiliza, se refiere tanto a materiales catalizadores de cracking nuevos o usados, y que sean útiles para el cracking de los hidrocarburos en ausencia de hidrógeno añadido. El catalizador de cracking que se menciona puede ser cualquier catalizador convencional de cracking.

Dichos materiales catalizadores de cracking pueden ser cualesquiera de los catalizadores de cracking que se emplean convencionalmente en la piezopirólisis catalítica de los hidrocarburos con punto de ebullición superior a 204°C para la producción de gasolina, combustible para motores, compuestos de mezcla y destilados ligeros. Los catalizadores de cracking convencionales generalmente contienen sílice o sílice-alúmina. Esos materiales frecuentemente van asociados con materiales zeolíticos. Dichos materiales zeolíticos pueden ser de origen natural, o pueden producirse por métodos convencionales de intercambio de iones para conseguir iones metálicos que mejoren la actividad del catalizador. Los catalizadores de sílice-alúmina modificados con zeolita son los especialmente aplicables para esta invención.

Son ejemplo de catalizadores de cracking a los cuales o en los cuales se puede incorporar el telurio los catalizadores de cracking de hidrocarburo o los obtenidos mezclando una gel de óxido inorgánico con un alúmino-silicato y compuestos de alúmino-silicato, que son fuertemente ácidos como resultado del tratamiento con un medio fluido que contenga por lo menos un catión metálico de tierras raras y un ión hidrógeno, o un ión que sea capaz de convertirse en un ión hidrógeno. El material no utilizado del catalizador de cracking, tendrá generalmente una forma especial

con un tamaño de partículas que queda principalmente dentro del margen de unas 10 a unas 200 micras aproximadamente.

Si se desea, el catalizador de cracking puede con tener un activador de combustión, tal como el platino o el cromo.

El material de cracking catalítico no utilizado, tal como se utiliza en la presente invención, no contiene esencialmente níquel, vanadio, ni hierro. En particular y preferentemente los contenidos metálicos de níquel, vanadio y hierro del material de cracking catalítico sin usar, y que constituye la mayor proporción del catalizador de cracking no utilizado de esta invención, quedan definidos por los límites siguientes:

Níquel	0 a 0,02 % en peso
Vanadio	0 a 0,06 % en peso
Hierro	0 a 0,8 % en peso

Los tantos por ciento en peso de esta Tabla se refieren al peso total del material no utilizado de cracking catalítico, incluyendo los metales de níquel, vanadio y hierro, pero sin incluir los agentes modificantes de telurio. El contenido de estos metales en el catalizador de cracking puede determinarse por métodos normalizados bien conocidos en la técnica, por ejemplo mediante espectroscopía de adsorción atómica o por espectroscopía de fluorescencia de rayos X.

Los materiales de cracking catalítico pueden variar en cuanto a volumen de poros y área superficial. Sin embargo y en general, el catalizador de cracking no usado tendrá un volumen de poros del orden de aproximadamente 0,1 a 1 ml/g. El área superficial de este material no usado pa-

El cracking catalítico generalmente estará comprendida en la gama de aproximadamente 50 a 500 m<sup>2</sup>/g.

El catalizador modificado objeto de esta invención consiste esencialmente en un catalizador de cracking convencional, que lleve incorporado o adherido una cantidad modificante o pasivante de un agente tratante que contenga telurio. La "cantidad modificante" es aquella cantidad que sea suficiente para evitar o reducir los efectos adversos de los metales níquel, hierro o vanadio. La manera en que el catalizador de cracking convencional se ponga en contacto con el agente modificante o tratante, no es crítica. Por ejemplo, se puede mezclar el agente en forma finamente dividida con el catalizador de cracking convencional, de una manera convencional como puede ser por rodillos, vibración, agitación o similar. Alternativamente, el agente tratante puede disolverse o dispersarse en un líquido adecuado, por ejemplo agua, hidrocarburo o ácido acuoso, lo cual depende parcialmente de el agente modificante en particular que se utilice, utilizándose entonces la solución o dispersión resultante para impregnar el catalizador de cracking convencional, volatilizándolo a continuación el líquido; o bien el agente modificante puede precipitarse sobre el catalizador de una solución de agente tratante en forma química diferente, seguida de eliminación de disolvente. Si se desea, el agente modificante puede disolverse o dispersarse en la mezcla de hidrocarburos que alimentan el proceso de cracking, en cuyo caso la mezcla de hidrocarburos y el agente tratante entran en contacto con el catalizador de cracking aproximadamente al mismo tiempo. Si se desea, el catalizador de cracking

también puede exponerse al agente tratante en forma de vapor, para depositar el agente sobre el catalizador. Es obvio que pueden utilizarse también combinaciones de los distintos métodos, para conseguir la modificación del catalizador mediante el agente tratante.

Aunque la proporción de agente tratante a catalizador convencional de cracking puede variar dentro de amplios márgenes, dependiendo en parte de la concentración de metales contaminantes del catalizador, y de la mezcla de hidrocarburos que hayan de someterse a cracking, el agente tratante generalmente se utilizará en una cantidad tal que dé una proporción entre 0,005 a aproximadamente 5, preferiblemente entre 0,02 a aproximadamente 2 partes en peso de telurio por 100 partes en peso de catalizador convencional de cracking, es decir que contenga cualquier metal contaminante en el catalizador, pero sin incluir el agente tratante.

La forma en la que se emplee el telurio en la preparación del catalizador que contenga telurio no es crítica. Por lo tanto, constituyen fuentes adecuadas de telurio el telurio elemental, los compuestos orgánicos de telurio y los compuestos orgánicos de telurio, así como las mezclas de los mismos. El término "telurio" se refiere de una forma general a cualesquiera de estas formas de telurio.

Dado que la misión principal del telurio sobre el material de cracking catalítico es la de impedir o mitigar los efectos indeseables de los metales contaminantes que tendrían lugar de otra manera (sin el telurio), en especial la mayor producción de hidrógeno y el menor rendi-

miento de la gasolina o de combustibles hidrocarburos de elevado punto de ebullición, como el queroseno, combustible Diesel y aceites de combustión, causados por dichos metales contaminantes, las fuentes de telurio utilizadas e incorporadas en o sobre el catalizador de cracking deben estar esencialmente exentas de metales contaminantes. Las fuentes de telurio no deben por tanto contener esencialmente níquel, vanadio y ni hierro.

El catalizador que contenga telurio puede prepararse poniendo en contacto el material de catalizador de cracking convencional con el agente tratante a base de telurio. Antes o durante su utilización en el curso del proceso de cracking, el catalizador conteniendo telurio se calienta a una temperatura elevada, por ejemplo en la zona de 427°C a unos 816°C, en atmósfera oxidante o reductora. Este calentamiento puede tener lugar dentro del cracker catalítico, en el regenerador del catalizador o en una vasija independiente del cracker catalítico o del regenerador de catalizador. Por lo tanto, el catalizador conteniendo telurio puede prepararse a partir de catalizador de cracking convencional usado, o preferiblemente nuevo, mezclando este catalizador convencional con el agente tratante a base de telurio, en presencia o ausencia de un diluyente, con eliminación del diluyente si se le utiliza, con o sin calentamiento a una temperatura elevada, pudiendo añadirse el catalizador resultante como catalizador preparado para el proceso de cracking, en cuyo caso se añade este catalizador preparado preferentemente al regenerador del catalizador. En un procedimiento preferente, el agente tratante a base de telurio, como tal o en forma de solución o dis-

persión en un medio líquido, por ejemplo aceite mineral, se  
añade a la mezcla de crudos cuando se carga la mezcla al  
cracker de catálisis, añadiéndose el agente tratante en una  
cantidad tal para mantener la concentración de telurio en o  
5 sobre el catalizador, dentro de una zona comprendida entre  
0,005 y aproximadamente 5, preferentemente entre 0,02 y 2  
aproximadamente entre tanto por ciento en peso, estando ba-  
sados estos porcentajes en el peso del catalizador de crac-  
king antes de ser tratado con el telurio o el compuesto de  
10 telurio. De una manera menos preferida, el agente tratante  
de telurio se puede añadir directamente a una corriente de  
catalizador en el proceso de cracking.

De acuerdo con otra de las realizaciones de la  
presente invención se presenta un proceso para la regenera-  
15 ción del catalizador de cracking pasivando al menos de for-  
ma parcial los metales contaminantes elegidos del grupo  
compuesto por níquel, vanadio y hierro, cuyo proceso inclu-  
ye la puesta en contacto del catalizador de cracking conta-  
minado con un agente tratante a base de telurio, a tempera-  
20 tura elevada.

El tiempo durante el cual el catalizador está en  
contacto con el agente tratante no es crítico. De una forma  
general este tiempo está comprendido en un margen de 0,1 y  
300 minutos.

25 Tal como se emplea aquí, el término "agente tra-  
tante a base de telurio" también incluye el telurio, según  
se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con otra de las realizaciones de la  
presente invención, se presenta un proceso mejorado de  
30 cracking, en el cual la mezcla de hidrocarburos se pone en

contacto, bajo las condiciones de cracking, con un catalizador de cracking modificado que contiene una cantidad modificante de telurio, según se ha definido anteriormente. Para esta realización también son aplicables las particularidades preferentes, relativos al catalizador modificado de cracking descritas anteriormente. Por lo tanto, el catalizador de cracking modificado preferido será uno que se obtenga mezclando un catalizador de cracking con un agente tratante a base de telurio, y sometiendo la mezcla a unas condiciones de temperatura elevada.

De acuerdo con otra de las realizaciones de esta invención, resulta ventajoso añadir el agente tratante a base de telurio a la mezcla que entra en la zona de cracking, donde se pone en contacto con el catalizador de cracking. Mediante este procedimiento, el contacto entre el catalizador de cracking y el agente tratante y el tratamiento inicial a temperatura elevada se hacen bajo las condiciones reductoras que reinan en la torre de cracking catalítico.

El procedimiento de cracking en el cual se emplea el catalizador de cracking conteniendo telurio es básicamente una mejora respecto a un proceso de cracking convencional en el que se utilice un catalizador de cracking convencional. Aunque el catalizador de cracking conteniendo telurio puede utilizarse en un proceso de cracking catalítico que emplee un lecho catalizador fijo, resulta especialmente útil en un proceso de cracking catalítico fluido.

Una realización preferente del procedimiento de cracking objeto de esta invención utiliza un flujo cíclico de catalizador, desde una zona de cracking a una zona de regeneración. En este proceso, una mezcla de hidrocarburos,

conteniendo los metales contaminantes tales como níquel, vanadio o hierro, se pone en contacto en una zona de cracking y en condiciones de cracking y en ausencia de hidrógeno añadido, con un catalizador de cracking conteniendo telurio tal y como se ha definido anteriormente; se obtiene y recupera un producto de cracking; el catalizador de cracking pasa de la zona de cracking a una zona de regeneración; en la zona de regeneración, el catalizador de cracking se regenera al ponerlo en contacto con un gas que contenga oxígeno libre, preferentemente el aire. El cok que se ha ido formando durante el proceso de cracking se quema de esta manera, por lo menos en parte, liberando el catalizador. El catalizador de cracking regenerado se vuelve a introducir en la zona de cracking.

Además, al realizar el procedimiento de cracking objeto de la presente invención, se prefiere sustituir de forma continua o intermitente una parte del catalizador total de cracking por catalizador de cracking no utilizado. Generalmente se sustituye diariamente aproximadamente del 0,5 al 6 por ciento en peso de catalizador total de cracking catalizador de cracking nuevo.

La cantidad real de catalizador sustituido depende en parte de la naturaleza de la materia de alimentación utilizada.

La cantidad preparada de catalizador de cracking puede añadirse en cualquier lugar en el proceso. Sin embargo el catalizador de cracking cuando sea catalizador preparado se introducirá preferentemente a la zona de regeneración en un proceso de cracking cíclico.

También debe entenderse que el catalizador de

cracking usado, procedente de la zona de cracking, se separa esencialmente de toda cantidad de hidrocarburos líquidos o gaseosos que arrastre, antes de su introducción en el regenerador. En forma similar, el catalizador regenerado puede separarse de cualquier oxígeno arrastrado, antes de que vuelva a entrar en la zona de cracking. Esta limpieza se hace generalmente con vapor.

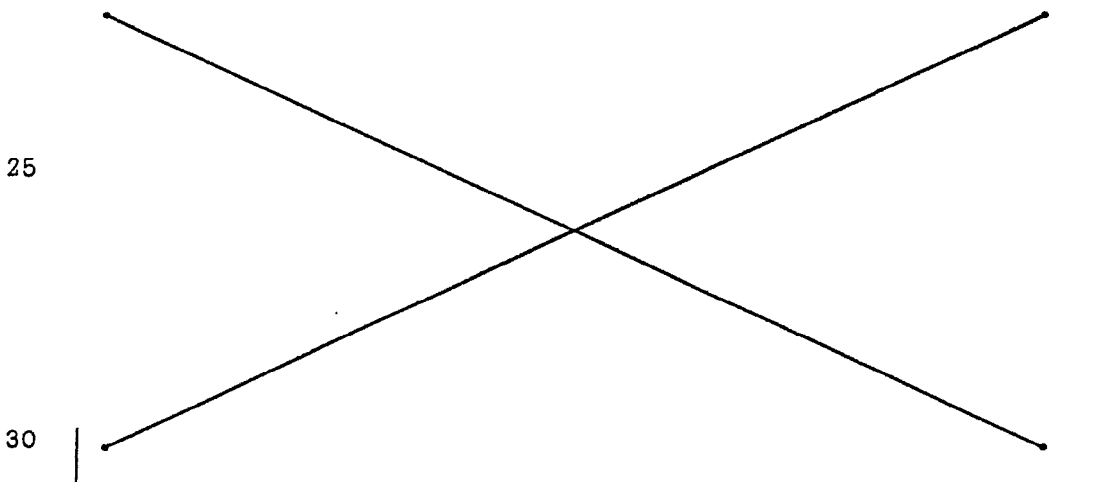
Las condiciones específicas en la zona de cracking y en la zona de regeneración no son críticas, y dependen de varios parámetros, tales como la mezcla de carga usada, el catalizador utilizado y los resultados deseados. Preferentemente y de la manera más corriente, las condiciones de cracking y de regenerado quedan dentro de los siguientes márgenes:

		<u>Zona de Cracking</u>
15	Temperatura	800°-1200°F (427°-649°C.)
	Tiempo:	1 a 40 segundos
	Presión:	Subatmosférica hasta 3000 psig (20.4 atmósferas)
20	Proporción catalizador: Aceite:	3:1 hasta 30:1, en peso.
		<u>Zona de Regeneración</u>
	Temperatura:	1000°-1500°F (538°-816°C)
	Tiempo:	2-4 minutos
	Presión:	Subatmosférica hasta 3000 psig (20.4 atmósferas)
25	Aire a 60°F (16°C) y 1 atmósfera:	100-250 pies <sup>3</sup> /libra de cok (6,2-15,6 m <sup>3</sup> /kg de cok).

La sustancia de alimentación utilizada en el procedimiento de cracking catalítico a que se refiere la presente invención contiene contaminantes metálicos tales como

níquel, vanadio y hierro. Las sustancias de alimentación comprenden aquellas sustancias que se vienen utilizando convencionalmente en los procesos de cracking catalítico, para producir gasolina y fracciones de destilados ligeros a partir de mezclas de hidrocarburos más pesados. Estas sustancias tienen un punto de ebullición inicial superior a unos 400°F (204°F), e incluyen fluidos tales como gasoil fueloil, crudos de destilación primaria, aceites de esquistos, aceites procedentes de arenas impregnadas en petróleos bituminosos, aceites del carbón, mezclas de dos o más de los anteriores, y similares. Se entiende por "crudos de destilación primaria" aquellos aceites que se obtienen en el fondo de un fraccionador de crudos. Si se desea, la totalidad o una parte de la mezcla de carga puede estar constituida por un aceite en el cual se haya eliminado previamente el contenido metálico, por ejemplo mediante hidrotratamiento o extracción por disolvente.

La mezcla de carga utilizada en el proceso de esta invención contendrá típicamente uno o más de los metales níquel, vanadio y hierro, dentro de los márgenes que se indican en la Tabla I.



## T A B L A I

<u>Metal</u>	<u>Contenido del metal en la mezcla de carga, ppm (1)</u>
Niquel	0,02 a 100
Vanadio	0,02 a 500
5 Hierro	0,02 a 500
Total metales	0,2 a 1100 (2)

- (1) El contenido metálico en ppm se refiere a la mezcla de carga tal y como se utiliza. En esta Tabla, y a lo largo de toda la memoria, ppm significa partes por millón en peso.
- 10 (2) El total de metales a que se refiere esta Tabla y de cualquier otro apartado, se refiere a la suma de los contenidos de níquel, vanadio y hierro en la carga que tengan efectividad para contaminar al catalizador; el contenido total de metales puede determinarse de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo por espectroscopía de adsorción atómica.

Una de las realizaciones más importantes de la presente invención estriba en un proceso de cracking para aceites pesados.

El conocido proceso comercial de cracking de aceites pesados es capaz de realizar el cracking de aceites pesados que tengan un contenido metálico de hasta 80 ppm total de metales efectivos, es decir metales que de alguna manera sean perjudiciales al procedimiento de cracking. Económicamente se obtienen resultados marginales con aceites que tengan del 40 a 80 ppm de total de metales efectivos. De acuerdo con la presente invención, se puede realizar el cracking de aceites pesados con un contenido metálico total de aproximadamente 40 a 100 ppm, e incluso de unos 100 a 200 ppm y más del total de metales, en un proceso de cracking en ausencia de hidrógeno añadido, utilizando el catalizador de cracking definido anteriormente, para obtener gasolina y otros combustibles y componentes de mezcla de combustibles.

Por lo tanto, los aceites pesados conocidos con un contenido metálico total de 80 a 300 ppm, que hasta la fecha no se podían utilizar directamente para la producción de fuel y en especial para gasolina o combustibles de hidrocarburo de elevado punto de ebullición, se pueden someter a cracking de acuerdo con la presente invención, para obtener gasolina e hidrocarburos combustibles de alto punto de ebullición tales como keroseno, combustible diesel y aceites combustibles.

Más preferentemente, la concentración de telurio en o sobre el catalizador de cracking conteniendo telurio, utilizado en el proceso objeto de la presente invención, para el cracking de estos aceites con elevada carga metálica, está relacionado con el contenido medio de metales efectivos totales de la mezcla de carga según se indica en la Tabla II.

T A B L A II

<u>Total metales efectivos en la mezcla de carga (ppm)</u>	<u>Concentración de telurio en el catalizador, % en peso(1)</u>
40-100	0,05-0,9
100-200	0,1 -1
200-300	0,15-1,5
300-800	0,2 -2

(1) Basado en el peso del catalizador antes de añadir el agente modificante conteniendo telurio.

La invención se comprenderá todavía mejor totalmente mediante los siguientes ejemplos, que tratan de ilustrar realizaciones preferidas de la invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

.....

E J E M P L O I

Un catalizador de cracking comercial (catalizador de cracking DZ-7, de la Davison Chemical División de W.R. Grace & Company, comprendiendo sílice-alúmina amorfa asociada con material zeolítico), que había sido utilizada en una unidad de cracking comercial, y se había sometido a continuación a regeneración en el laboratorio, se empleó en una serie de ensayos que demostraron la eficacia del telurio para mejorar un catalizador de cracking usado, contaminado con metales. Las características del catalizador de cracking usado, antes de su regeneración en el laboratorio, se indican en la Tabla III.

T A B L A III

	Area superficial m <sup>2</sup> /g	77,7
15	Volumen de poros, ml/g	0,36
	Composición, % en peso	
	Aluminio	18,7
	Silicio	24,9
	Níquel	0,04
	Vanadio	0,15
	Hierro	0,29
20	Cerio	0,48
	Sodio	0,18
	Titanio	0,45
	Potasio	0,05
	Litio	<0,01
	Antimonio	<0,01
25	Carbono	0,35

El catalizador de cracking comercial usado, con las características indicadas en la Tabla III, se sometió entonces a regeneración en el laboratorio, calentando dicho catalizador mientras se mantenía fluidizado con aire a 1200°C (549°C), y manteniéndolo a dicha temperatura du-

rante unos 30 minutos, mientras se fluidizaba con aire.

El catalizador se sometió a enfriamiento entonces a la temperatura ambiente (unos 25°C), mientras se le fluidizaba con nitrógeno, y el catalizador regenerado resultante I se utilizó según se indica a continuación.

Una parte, 35,0 g, del catalizador regenerado I se mezcló en seco con 0,28 g. de polvo de telurio elemental, que se había pasado a través de un filtro de 325 mallas, y la mezcla resultante se acondicionó de la siguiente manera. La mezcla se colocó en un reactor químico de cuarzo, de tamaño de laboratorio, con lecho fluido confinado, purgándose el reactor con nitrógeno. A continuación se purgó el reactor con hidrógeno, y la mezcla se calentó a 200°F (64,9°C), mientras se fluidizaba con hidrógeno. Durante este calentamiento se formó un depósito de color amarillo sobre las paredes del reactor. El reactor se purgó entonces con nitrógeno para eliminar el hidrógeno, después de lo cual la mezcla a 200°F (64,9°C) se fluidizó con aire durante unos 15 minutos.

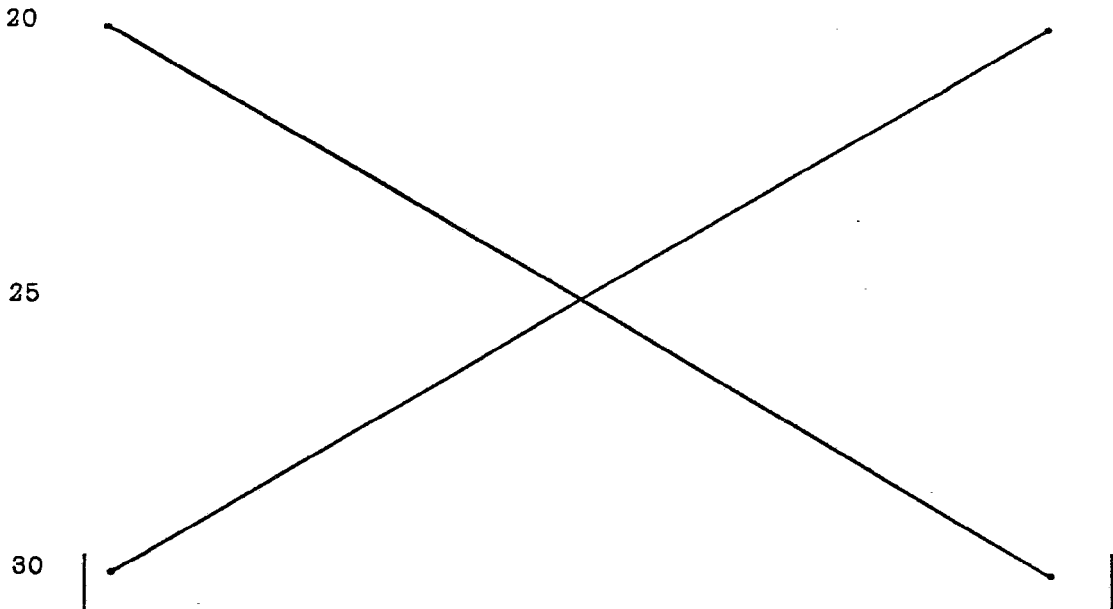
Otra parte, 34,0 g. del catalizador regenerado I sin telurio, se colocó en un reactor químico de cuarzo de tamaño de laboratorio, de lecho fluido confinado.

Antes de evaluar el catalizador, se llevaron a cabo dos ciclos de cracking y regeneración, con el catalizador condicionado conteniendo telurio, antes descrito. Tanto durante estos ciclos como durante los ciclos siguientes para evaluación del catalizador con distintas proporciones catalizador:aceite, el aceite que se sometió al proceso de cracking fué un crudo de destilación primaria procedente de la región occidental de Texas. En cada ciclo,

La fase de cracking se llevó a cabo a 950°F (510°C), y aproximadamente a la presión atmosférica, durante 0,5 minutos, y la fase de regeneración se realizó aproximadamente a 1200°F (649°C), y aproximadamente a la presión atmosférica, durante aproximadamente 30 minutos, utilizando aire de fluidizado, y purgándose el reactor con nitrógeno antes y después de cada fase de cracking.

La evaluación del catalizador regenerado I, sin telurio y sin acondicionamiento, se llevó a cabo con diversas proporciones catalizador:petróleo de la misma manera que para el catalizador conteniendo telurio, salvo que la evaluación se comenzó con los dos ciclos preliminares de cracking-regeneración utilizados con el catalizador conteniendo telurio. También aquí el aceite utilizado para los ensayos de cracking fué crudo de destilación primaria de Texas Occidental.

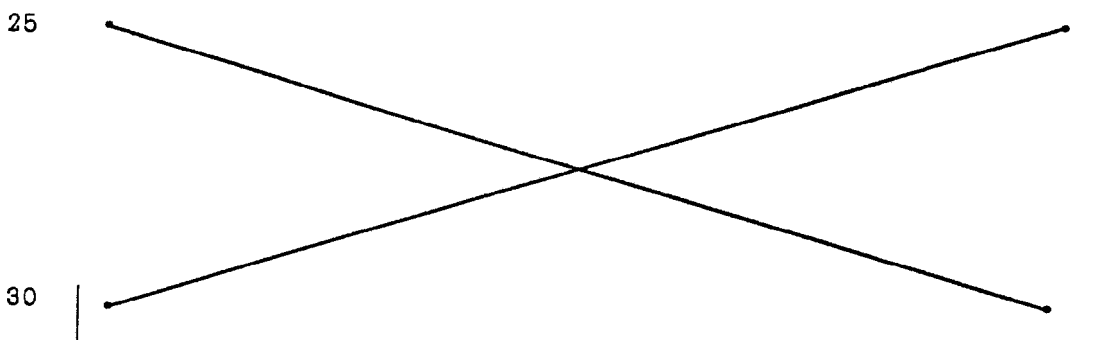
Las características del crudo de destilación primaria de Texas Occidental utilizado en las fases de cracking se indican en la Tabla IV.



## T A B L A IV

	Gravedad API a 60°F (16°C) (1)	21,4
	Destilación °F (°C) (2)	
	IBP	556 (291)
	10%	803 (428)
	20%	875 (468)
5	30%	929 (498)
	40%	982 (528)
	50%	1031 (555)
	Residuo de carbono, Rams, % en peso (3)	5,5
	Análisis de elementos	
	S, % en peso	1,2
	Ni, ppm	5,24
	V, ppm	5,29
	Fe, ppm	29
10	Punto de goteo, °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
15	(1) ASTM D 287-67	
	(2) ASTM D 1160-61	
	(3) ASTM D 524-64	
	(4) ASTM D 97-66	
	(5) ASTM D 445-65	
	(6) ASTM D 1747-62	

Los resultados de los ensayos de cracking llevados a cabo con los dos catalizadores, con distintas proporciones catalizador:petróleo, se recogen en la Tabla V. También se indica en la Tabla V el número de octano, determinado por el Método del Journal of the Institute of Petroleum, volumen 58, nº 560 (Marzo 1972) para la fracción de gasolina obtenida en cada ensayo de cracking.

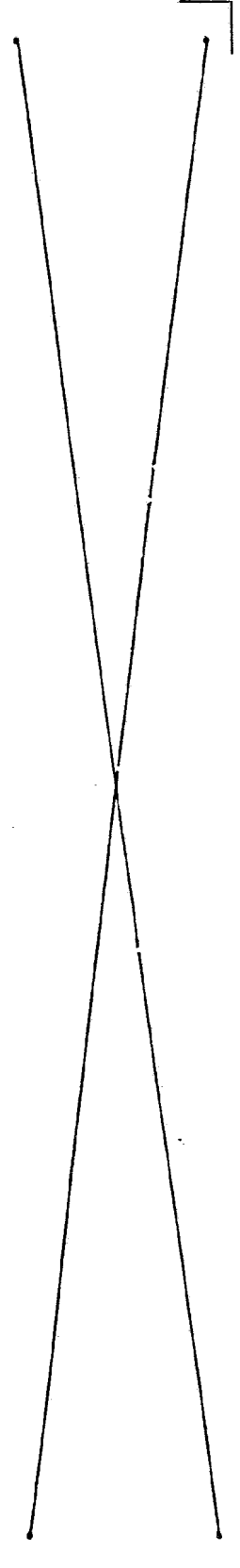


30 25 20 15 10 5 1

T A B L A V

	Catalizador sin adición de telurio			Catalizador con adición de telurio		
	1a	2a	3a	3b	4b	5b
Ensayo de cracking (1)						
Proporción en peso, catalizados/petroleo	5,02	5,87	6,50	4,76	5,39	7,06
Conversion, % volumen de carga	72,5	76,1	78,5	72,7	80,3	81,8
Gasolina, % volumen de carga	61,1	62,7	64,7	67,3	67,9	63,4
Gasolina, número de octanos	88,45	89,00	89,34	88,98	88,93	89,38
Cok, % en peso de la carga	10,2	10,7	11,6	11,5	11,7	12,3
H <sub>2</sub> , SCF/bbl carga convertida	120	130	140	94	111	158

(1) Los ensayos de cracking están numerados en el mismo orden en el que se llevaron a cabo los distintos ensayos, con las distintas proporciones de catalizador/petróleo.



Según se indica en la Tabla V, para una determinada proporción en peso de catalizador/petróleo, el catalizador que contenía telurio fué más activo que el catalizador que no tenía añadido telurio. También puede verse que para las proporciones más bajas de catalizador/petróleo, el uso del catalizador conteniendo telurio dió lugar a la producción de más cantidad de gasolina y menos cantidad de hidrógeno, que con el catalizador que no tenía añadido hidrógeno. Para las proporciones más altas de catalizador/petróleo, tuvo lugar exceso de cracking de la mezcla de alimentación, en las condiciones empleadas, cuando se utilizó el catalizador conteniendo telurio, debido a la actividad relativamente elevada de este catalizador.

El índice de octano de la gasolina obtenida al utilizar el catalizador conteniendo telurio fué por lo menos tan alto como el de la gasolina producida al emplear el catalizador que no tenía añadido telurio.

#### E J E M P L O II

El presente Ejemplo calculado se presenta para indicar como se puede aplicar la invención a nivel de planta de producción.

En una unidad de cracking comercial, conteniendo 200 Ton. de catalizador de cracking, se efectúa diariamente el cracking de 24.300 barriles con una gravedad API de 20,8. Con el objeto de alcanzar un nivel de un 0,5% en peso de telurio (basado en el catalizador del cracking sin tratar) en el catalizador de cracking, se añade a la mezcla de alimentación telurio elemental disperso en aceite mineral, a razón de 20 ppm de telurio, durante 17 días, o de 30 ppm de telurio durante 10 días. Con el fin de mantener



REIVINDICACIONES

1). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un catalizador de cracking de hidrocarburos, comprendiendo la obligación de una composición modificada de catalizador de cracking, que contiene un catalizador de cracking que en combinación con el mismo lleva un agente modificante consistente en por lo menos un agente tratante pasivador de metales, caracterizado por elegirse dicho agente de entre un grupo compuesto por telurio elemental, óxidos de telurio y compuestos de telurio convertibles en telurio elemental, o en un óxido del mismo, durante el cracking o la regeneración del catalizador.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque en dicha composición el mencionado catalizador está seleccionado entre un grupo compuesto por catalizadores de cracking ya usados, en especial catalizadores de cracking usados que tengan una cantidad al menos parcialmente desactivante de uno o más de los metales níquel, hierro o vanadio, depositados sobre el mismo, catalizadores de cracking sin utilizar, y mezclas de catalizadores de cracking usados y sin usar.

3). Procedimiento, según la reivindicación 1) en el que se realiza un pasivado de metales seleccionados entre el grupo compuesto por níquel, hierro, vanadio, en un catalizador de cracking, y que consiste en poner en contacto dicho catalizador de cracking con por lo menos un agente tratante, durante lo cual se añade a dicho catalizador de cracking una cantidad modificante de dicho agente tratante.

4). Procedimiento, según la reivindicación 3), caracterizado por ser dicho catalizador de cracking el defini

do en la reivindicación 2).

5) Procedimiento para el cracking de una mezcla de carga de hidrocarburos, que consiste en poner en contacto dicha mezcla de carga de hidrocarburos con un catalizador de cracking, en condiciones de cracking, modificando dicho catalizador de cracking con una cantidad modificante de un agente tratante para el pasivado de los metales, caracterizado porque dicho agente tratante es el definido en la reivindicación 1), y porque dicho catalizador de cracking es preferentemente según se define en la reivindicación 2).

6). Procedimiento, según la reivindicación 5), caracterizado por añadirse dicho agente tratante a dicho catalizador, antes de entrar en contacto éste con la citada mezcla de carga.

7). Procedimiento, según las reivindicaciones 1) ó 2) en el cual el método de cracking comprende:

- a) La introducción de un chorro de carga de mezcla de hidrocarburos en una zona de cracking;
- 20 b) La puesta en contacto de dicho chorro de carga de mezcla de hidrocarburos en dicha zona de cracking con un catalizador de cracking en condiciones elevadas de temperatura, para producir un producto de cracking;
- c) Retirarada de dicho producto de cracking de la citada zona de cracking;
- 25 d) Separación de dicho producto de cracking del citado catalizador de cracking;
- e) Introducción de dicho catalizador de cracking en una zona de regeneración, y combustión de por lo menos una parte del cok depositada sobre el citado catalizador de
- 30

- cracking, mediante un gas que contenga oxígeno libre, en la citada zona de regeneración;
- f) Volver a introducir el catalizador de cracking regenerado en la citada zona de cracking;
- 5 g) Poner en contacto dicho catalizador de cracking con una cantidad modificante de por lo menos un agente tratante para el pasivado de los metales, caracterizado porque dicho agente es el definido en la reivindicación 1), y dicho catalizador de cracking es preferentemente según se define en la reivindicación 2).
- 10 8). Procedimiento, según la reivindicación 7) caracterizado por ponerse en contacto dicho catalizador de cracking con el citado agente, en condiciones elevadas de temperatura y en condiciones reductoras.
- 15 9). Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5)-8), caracterizado por añadirse dicho agente a la citada carga de mezcla de hidrocarburos, en particular antes de ponerse en contacto con el citado catalizador de cracking y/o por mezclarse dicho agente con catalizador regenerado antes de la introducción del mismo en la zona de cracking.
- 20 10). Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5)-9), caracterizado por ser la carga de mezclas un aceite pesado con un contenido metálico de 25 40-800 ppm.
- 11). "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE CRACKING DE HIDROCARBUROS".

\*\*\*\*\*

30 Todo según queda expuesto y reivindicado en la

- [ presente Memoria, que consta de veinticinco hojas foliadas  
y mecanografiadas por una sola cara. ]

MADRID, 12 de Marzo de 1.979.

P.A.  
*Modesta Polo*  
P.P.

5

10

15

20

25

30

