



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 282**

51 Int. Cl.:
C10G 11/05 (2006.01)
C10G 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01989920 .2**
86 Fecha de presentación : **13.11.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1414930**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2004**

54 Título: **Proceso de FCC con producción mejorada de olefinas ligeras.**

30 Prioridad: **13.11.2000 US 711576**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **UOP L.L.C.**
25 East Algonquin Road
Des Plaines, Illinois 60017, US

72 Inventor/es: **Pittman, Rusty M. y**
Upson, Larry L.

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de FCC con producción mejorada de olefinas ligeras.

5 Esta invención se refiere a la conversión por craqueo catalítico fluidificado (FCC) de hidrocarburos pesados en hidrocarburos ligeros con una corriente fluidificada de partículas catalizadoras. Más específicamente, esta invención se refiere a un proceso de FCC para la producción de olefinas ligeras.

10 El craqueo catalítico es logrado contactando hidrocarburos en una zona de reacción con un catalizador compuesto por un material de partículas divididas finamente. La reacción en el craqueo catalítico, a diferencia de en el hidro-
craqueo, es llevada a cabo en ausencia de hidrógeno añadido o de consumo de hidrógeno. A medida que procede la
reacción de craqueo, cantidades sustanciales de coque son depositadas sobre el catalizador. El catalizador es regene-
rado a altas temperaturas quemando coque del catalizador en una zona de regeneración. El catalizador que contiene
15 el coque, denominado aquí en lo adelante "catalizador coquizado", es transportado continuamente desde la zona de
reacción hasta la zona de regeneración para ser regenerado y reemplazado por un catalizador regenerado esencialmen-
te libre de coque de la zona de regeneración. La fluidificación de las partículas del catalizador por varias corrientes
gaseosas permite la transportación del catalizador entre la zona de reacción y la zona de regeneración. Los métodos
para craquear hidrocarburos en una corriente de catalizador fluidificado, transportar el catalizador entre las zonas de
20 reacción y de regeneración y quemar coque en el regenerador son bien conocidos por aquellos expertos en el arte de
los procesos FCC.

El propileno es convencionalmente producido por medio de procesos de FCC, procesos de deshidrogenación y
predominantemente a partir de procesos de craqueo con vapor. La demanda de propileno está proyectada para comen-
zar a superar la oferta. Las unidades de FCC están satisfaciendo una parte de esta creciente demanda de propileno.
25 Típicamente, sin embargo, las unidades de FCC producen solo alrededor del 5% por peso del propileno. En conse-
cuencia, son necesarias modificaciones a unidades de FCC que puedan incrementar la producción de propileno. Varias
referencias dan a conocer procesos de FCC modificados para mejorar las producciones de propileno.

Muchos de estos procesos aumentan las producciones de propileno incrementando la conversión utilizando tiem-
30 pos de reacción más largos y temperaturas elevadas de los catalizadores. Uno de estos procesos llamados craqueo
catalítico profundo ("DCC") requiere un tiempo de contacto de 5-10 segundos para aumentar las producciones de
propileno. Sin embargo, este proceso también produce una cantidad relativamente sustancial de gas seco indeseable;
o sea, hidrógeno, etano y metano. Ver a David Hutchinson y Roger Hood, *Catalytic Cracking to Maximize Light Ole-
fins*, *Petrole et Techniques*, marzo-abril de 1996 p. 29. La US-A-4,980,053 también describe un proceso de craqueo
35 profundo que craquea sobre una mezcla de zeolita del tipo Y y una zeolita pentasil selectiva de forma, para obtener pro-
ducciones sustanciales de propileno. De manera similar, esta patente describe un esfuerzo para prolongar el tiempo de
contacto del catalizador lo cual es probablemente la razón por la cual reportó producciones de gas seco relativamente
altas.

Otras patentes que describen tiempos de contacto del catalizador cortos no reconocen producciones significa-
40 tivas de olefinas ligeras. La US-A-5,965,012 describe un proceso de FCC con un dispositivo de reciclaje del ca-
talizador con un tiempo de contacto muy corto entre la alimentación y el catalizador. Sin embargo, el tiempo de
contacto corto no ocurre en el tubo ascendente. El craqueo tiene lugar en una cámara donde solo el catalizador
regenerado entra en contacto con la alimentación. Los productos craqueados son extraídos inmediatamente de la
45 cámara de craqueo y separados del catalizador en un conducto que está separado del tubo ascendente. La US-A-
6,010,618 describe otro proceso de FCC que proporciona un tiempo de contacto muy corto entre la alimentación
y el catalizador en el tubo ascendente extrayendo rápidamente el producto craqueado del tubo ascendente bien por
debajo de la mitad del recorrido hacia la salida del tubo ascendente. La US-A-5,296,131 describe tiempos de con-
tacto del catalizador FCC ultracortos para mejorar selectivamente hacia la gasolina disminuyendo a la vez la pro-
50 ducción de coque y gas seco. Estas patentes no tienen como objetivo producciones significativas de olefinas li-
geras.

La US-A-5,389,232 describe el enfriamiento de la mezcla de alimentación y catalizadores con nafta en el tubo
ascendente para reducir el tiempo de contacto catalizador-alimentación y obtener así olefinas ligeras. Esta patente, sin
55 embargo, reportó producciones relativamente bajas de olefinas ligeras.

Otras patentes dan a conocer procesos que usan el reciclaje del catalizador sin regeneración. La US-A-3,888,762
describe el envío del catalizador extraído y del catalizador regenerado a la base del tubo ascendente sin mezclarlos. La
US-A-4,853,105 describe un proceso de FCC mediante el cual el catalizador extraído y coquizado es reciclado hacia
60 el tubo ascendente hasta justo menos de la mitad del tubo ascendente. Este catalizador extraído y coquizado hace
contacto con la alimentación en el tubo ascendente durante menos de un segundo, pero la alimentación también tiene
tiempo de contacto con el catalizador regenerado entre 10 y 50 segundos. La US-A-5,858,207 describe un proceso
de FCC en el cual el catalizador regenerado y el catalizador extraído y coquizado son sometidos a una extracción
secundaria antes de ser regresados al tubo ascendente para hacer contacto con la alimentación. La US-A-5,372,704
65 describe un proceso de FCC mediante el cual un catalizador agotado de una primera unidad de FCC es cargado en
un tubo ascendente de una segunda unidad de craqueo de nafta y luego reciclado de vuelta al tubo ascendente de la
primera unidad de FCC.

La US-A-4,990,314, la US-A-4,871,446 y la US-A-4,787,967 describen sistemas de FCC de catalizador de dos componentes en los cuales una porción del catalizador es reciclada de vuelta hacia el tubo ascendente sin regeneración. Específicamente, un componente de catalizador incluye típicamente una zeolita de poros grandes para craquear los hidrocarburos moleculares más grandes y el segundo componente incluye una zeolita de poros medianos para craquear los hidrocarburos moleculares menores. Estas patentes, al reconocer que los componentes del catalizador con zeolita de poros medianos son susceptibles a degradación hidrotérmica, intentan reciclar una composición homogénea del componente de catalizador con zeolita de poros medianos de vuelta al tubo ascendente sin sufrir regeneración. La exclusión del componente de catalizador con zeolita de poros medianos de la zona de regeneración requiere una configuración especial de la matriz del catalizador y/o un diseño complejo del dispositivo. La US-A-4,717,466 describe una variante de este proceso en el cual son utilizados dos tubos ascendentes. Un tubo ascendente tiene una mayor concentración del componente de catalizador ZSM-5 en una base con un mayor diámetro durante un tiempo de contacto prolongado con una alimentación más ligera.

La publicación PCT WO 95/27019 reporta producciones adicionales de 26.2% por peso de etileno, propileno y butileno en un reactor de lecho fluidificado circulante que tiene un tiempo de estancia relativamente corto de 0.1 a 3.0 segundos. La zona de reacción descrita en esta solicitud termina en un ciclón externo que separa el catalizador de los productos. El catalizador es extraído y enviado a la base de la zona de reacción o a un regenerador de lecho fluidificado circulante. Esta publicación no enseña el uso de una zeolita de poros medianos o más pequeños en la composición del catalizador.

Algunos no usan una zeolita de poros medianos o más pequeños en la composición del catalizador, quizás, por temor a que la concentración del catalizador amorfo o de poros más grandes sería insuficiente para craquear la alimentación hasta convertirla en moléculas del rango de la nafta. Dos pasos de craqueo tienen que tener lugar para obtener olefinas ligeras. Primero, un componente de catalizador que contiene zeolita de poros grandes y/o un material amorfo activo craquea la alimentación hasta convertirla en hidrocarburos del rango de la nafta. Segundo, un componente de catalizador que contiene una zeolita de poros medianos o pequeños craquea los hidrocarburos del rango de la nafta en olefinas ligeras. La zeolita de poros medianos o pequeños no puede craquear las moléculas grandes de hidrocarburos en la alimentación. De ahí la preocupación de que una alta concentración del componente de zeolita de poros pequeños o medianos en la composición del catalizador pudiera diluir indebidamente el componente catalítico amorfo o de poros grandes para limitar el primer paso de craqueo de la alimentación FCC hasta obtener hidrocarburos del rango de la nafta.

La US-A-6,106,697 evita esta preocupación usando un sistema de craqueo catalítico de dos etapas en el cual un componente de zeolita de poros grandes craquea la alimentación en una unidad de FCC hasta obtener hidrocarburos del rango de la nafta que luego son craqueados sobre un componente zeolítico del catalizador de poros medianos a pequeños en una segunda unidad de FCC para obtener olefinas ligeras. La US-A-5,997,728 describe un proceso de FCC que craquea la alimentación sobre una composición del catalizador que contiene proporciones relativamente grandes de catalizadores de zeolita de poros medianos y pequeños y zeolita de poros grandes durante 5 segundos de tiempo de contacto del catalizador para obtener buenos producciones de propileno pero con altos producciones de gas seco. Sin embargo, la Publicación PTC WO 00/31215 describe un proceso de craqueo catalítico el cual usa un componente de zeolita ZSM-5 y/o ZSM-11 sobre un material matriz sustancialmente inerte en un proceso de craqueo catalítico para obtener altos producciones de olefinas ligeras.

La US-A-5,597,537 enseña un proceso de FCC que usa una alta proporción catalizador a alimentación y temperaturas de regenerador más elevadas para asegurar que las olefinas de fracción de gasolina sean sobrecraqueadas para producir una alta producción de olefinas C_3 y C_4 . Esta patente también enseña el reciclaje de parte del catalizador coquizado hacia una cámara de mezclado en la base del tubo ascendente mientras se transporta otra porción del catalizador coquizado hacia el regenerador para ser regenerado. La porción del catalizador regenerado y la porción del catalizador coquizado y reciclado son combinadas en un recipiente de mezcla y dejadas equilibrarse térmicamente antes de ser introducidas en el tubo ascendente para catalizar la alimentación fresca. Aunque esta patente sí indica que el proceso descrito pudiera ser usado para el craqueo con menor tiempo de estancia, explica que los tiempos de estancia menores son adecuados para evitar que el catalizador sea coquizado, no para producir cantidades mayores que olefinas C_3 y C_4 . Esta patente también enseña la adición de un componente de zeolita de poros medianos a la composición del catalizador en un esfuerzo por evitar la coquización del catalizador. Sin embargo, no asocia el uso de un componente de zeolita de poros medianos y los tiempos de contacto cortos para obtener mayor producción de olefinas ligeras. Esta patente refleja la preocupación de que un componente de catalizador que contiene una zeolita de poros grandes y/o amorfa activa que es diluido con un componente de zeolita de poro mediano y coquizado del reciclaje sin regeneración pueden no ser suficientemente activos para craquear la alimentación hasta obtener un hidrocarburo del rango de la nafta. De ahí, el deseo de minimizar la coquización.

La EP-A-600,686 describe un proceso de craqueo catalítico para producir olefinas ligeras, que implica el uso de un catalizador que comprende una mezcla de zeolita-Y y ZSM-5. Sin embargo, el catalizador es totalmente regenerado antes de ser usado y no son empleadas mezclas de catalizadores coquizados/sin coquizar.

Es un objetivo de esta invención proporcionar un proceso de FCC que produzca altos producciones de olefinas ligeras con menos producción de gas seco.

Resumen de la invención

Un proceso de FCC es modificado para producir mayores producciones de olefinas ligeras; en particular, etileno, propileno y butileno con menos producción de gas seco; es decir, hidrógeno, metano y etano con conversión relativamente alta.

Hemos descubierto que reciclando un catalizador coquizado que incluye zeolita de poros grandes y/o un material amorfo activo y una zeolita con tamaño de poros no mayor que el promedio mediano y mezclándolo con el catalizador regenerado se mejora la producción de olefinas ligeras y la conversión total. Hemos descubierto que este es el caso incluso con tiempos más cortos de estancia en el tubo ascendente. Además, la temperatura más baja del catalizador resultante de mezclar catalizador regenerado caliente y catalizador reciclado más frío mejora la selectividad de la olefina.

Objetivos, realizaciones, y detalles adicionales de esta invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática elevada mostrando una unidad de FCC de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 es un gráfico comparando la conversión para composiciones de catalizador regenerado y mezclado.

Descripción detallada de la invención

Esta invención es explicada más completamente en el contexto de un proceso de FCC que es modificado para producir mayores cantidades de olefinas ligeras. Las olefinas ligeras son olefinas con seis o menos átomos de carbono y, preferencialmente, menos de cinco átomos de carbono. La figura 1 muestra un dispositivo esquemático típico de una unidad de FCC diseñada de acuerdo con la presente invención. La descripción de esta invención en el contexto del dispositivo del proceso específico mostrado no está concebida para limitarla a los detalles dados a conocer en la misma.

El dispositivo de FCC mostrado en la figura 1 consiste en un recipiente 10, un regenerador 12, un recipiente de mezcla 14, y un tubo ascendente vertical 16 que proporciona una zona de transporte neumático en la cual ocurre la conversión. El dispositivo circula el catalizador y contacta la alimentación de la manera descrita a continuación.

El catalizador comprende dos componentes que pueden o no estar en la misma matriz. Los dos componentes son circulados a través de todo el sistema. El primer componente puede incluir cualquiera de los catalizadores bien conocidos que son usados en el arte del craqueo catalítico fluidizado, tal como un catalizador activo amorfo de tipo de arcilla y/o un tamiz molecular cristalino, de alta actividad. Los catalizadores de tamiz molecular son preferidos por encima de los catalizadores amorfos debido a su muy mejorada selectividad a productos deseados. Las zeolitas son los tamices moleculares más comúnmente usados en los procesos de FCC. Preferencialmente, el primer componente de catalizador comprende una zeolita de poros grandes, como es el caso de la zeolita tipo Y, un material activo de alúmina, un material aglutinante, que comprende sílice o alúmina y un relleno inerte tal como el caolín.

Los tamices moleculares zeolíticos apropiados para el primer componente de catalizador deben tener un tamaño de poro promedio grande. Típicamente, los tamices moleculares con un tamaño de poro grande tienen poros con aberturas mayores que 0.7 nm de diámetro efectivo definido por más de 10 y típicamente 12 anillos asociados. Los Índices de Tamaño de Poro de poros grandes están por encima de 31. Los componentes de zeolita de poros grandes adecuados incluyen zeolitas sintéticas tales como zeolitas del tipo X y del tipo Y, mordenita y faujasita. Hemos encontrado que las zeolitas del tipo Y con bajo contenido de tierra rara son preferidas en el primer componente de catalizador. Un bajo contenido de tierra rara denota menos de o igual a alrededor de 1.0% por peso de óxido de tierra rara en la porción de zeolita del catalizador. El catalizador OctacatTM hecho por W.R.Grace & Co. es un adecuado catalizador de zeolita del tipo Y bajo en tierra rara.

El segundo componente de catalizador comprende un catalizador que contiene un catalizador de zeolita de poros medianos o más pequeños ejemplificados por ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, y otros materiales similares. La US-A-3,702,886 describe la ZSM-5. Otras zeolitas apropiadas de poros medianos o más pequeños incluyen ferrierita, erionita, y ST-5, desarrollados por Petróleos de Venezuela, S.A. El segundo componente de catalizador dispersa preferencialmente la zeolita de poros medianos o más pequeños en una matriz que comprende un material aglutinante tal como sílice o alúmina y un material de relleno inerte tal como caolín. El segundo componente también puede comprender algún otro material activo tal como zeolita Beta. Estas composiciones de catalizador tienen un contenido de zeolita cristalina de 10-25% por peso o más y un contenido de material de matriz de 75-90% por peso. Son preferidos los catalizadores conteniendo 25% por peso de material de zeolita cristalina. Catalizadores con mayor contenido de zeolita cristalina pueden ser usados, siempre que tengan una satisfactoria resistencia al desgaste. Las zeolitas de poros medianos o más pequeños están caracterizadas por tener un diámetro de abertura efectiva de poro de menos de o igual a 0.7 nm, anillos de 10 o menos miembros y un Índice de Tamaño de Poro de menos de 31.

La composición total del catalizador debe contener al menos 1.0% por peso, por ejemplo, 1-10% por peso de una zeolita de poros medianos o más pequeños siendo preferidas las mayores que o iguales a 1.75% por peso. Cuando el segundo componente de catalizador contiene 25% por peso de zeolita cristalina, la composición contiene 4-40% por peso del segundo componente de catalizador con un contenido preferido mayor que o igual a 7% por peso. Las zeolitas tipo ZSM-5 y ST-5 son preferidas particularmente ya que su alta resistencia al coque tenderá a preservar sitios de craqueo activo cuando la composición del catalizador hace múltiples pases por el tubo ascendente, manteniendo así la actividad general. El primer componente de catalizador comprenderá el equilibrio de la composición del catalizador o no más de 80% por peso de la composición del catalizador. Las proporciones relativas del primer y el segundo componentes en la composición del catalizador no variarán sustancialmente a lo largo de la unidad de FCC.

La alta concentración de zeolita de poros medianos o más pequeños en el segundo componente de la composición del catalizador mejora la selectividad para las olefinas ligeras al craquear aún más las moléculas más ligeras del rango de la nafta. Pero al mismo tiempo, la menor concentración resultante del primer componente de catalizador exhibe aún suficiente actividad como para mantener la conversión de las moléculas de la alimentación más pesadas a un nivel razonablemente alto.

Los materiales de alimentación de FCC, adecuados para ser procesados por el método de esta invención, incluyen alimentaciones de FCC convencionales y alimentaciones de ebullición más alta o residuales. La más común de las alimentaciones convencionales es un gasoil al vacío que es típicamente un material de hidrocarburo que tiene un rango de ebullición de entre 343° a 552°C (650° a 1025°F) y es preparada mediante fraccionamiento al vacío del residuo atmosférico. Las alimentaciones pesadas o residuales, es decir, que bullen por encima de 499°C (930°F), son también adecuadas. El proceso de FCC de la presente invención es mejor apropiado para materiales de alimentación que son más pesados que los hidrocarburos del rango de la nafta que bulle por encima de 177°C (350°F).

Mirando entonces la figura 1, el tubo ascendente 16 proporciona una zona de conversión para craquear los hidrocarburos de alimentación. El tubo ascendente vertical 16 puede tener un diámetro más pequeño que el recipiente de mezcla 14, de modo que el catalizador se acelera cuando pasa del recipiente de mezcla 14 hacia el tubo ascendente 16. Una realización de la presente invención es que el tiempo de estancia para la alimentación en contacto con el catalizador en el tubo ascendente es menor que o igual a 2 segundos. Cualquier tiempo de estancia menor que o igual a 2 segundos puede ser preferido dependiendo de la distribución del producto deseada. El tiempo de estancia más corto asegura que los productos deseados una vez obtenidos no se conviertan en productos indeseables. Por tanto, el diámetro y la altura del tubo ascendente pueden ser variados para obtener el tiempo de estancia deseado.

El tubo ascendente típicamente funciona con condiciones de fase diluida por encima del punto de inyección de la alimentación donde la densidad es por lo general menos de 320 kg/m³ (20 lb/ft³) y más típicamente, menos de 160 kg/m³ (10 lb/ft³). La alimentación es introducida en el tubo ascendente por el inyector 17 entre una entrada 28 al tubo ascendente y sustancialmente corriente arriba desde una salida 30. La expansión volumétrica resultante de la vaporización rápida de la alimentación cuando ésta entra en el tubo ascendente disminuye aún más la densidad del catalizador dentro del tubo ascendente hasta típicamente menos de 160 kg/m³ (10 lb/ft³). Antes de contar con el catalizador, la alimentación tendrá generalmente una temperatura en un rango de 149° a 316°C (300° a 600°F). Pueden ser añadidas cantidades adicionales de alimentación corriente abajo del punto de alimentación inicial.

El catalizador mezclado y los vapores de la alimentación reaccionada son descargados entonces desde la parte superior del tubo ascendente 16 por una salida 30 y separados en una corriente de vapor del producto craqueado que incluye las olefinas y una colección de partículas del catalizador cubiertas con cantidades sustanciales de coque y llamado generalmente "catalizador coquizado". En un esfuerzo por minimizar el tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador que puede promover la conversión adicional de productos deseados a otros productos indeseables, esta invención puede usar cualquier dispositivo de separadores para retirar rápidamente el catalizador coquizado de la corriente del producto. En particular, un dispositivo de brazo de remolino 29, colocado al final del tubo ascendente 16 puede mejorar aún más el catalizador inicial y la separación del hidrocarburo craqueado impartiendo una velocidad tangencial al catalizador saliente y a la mezcla de corriente de vapor del producto craqueado. Dichos dispositivos de brazo de remolino son descritos más detalladamente en la US-A-4,397,738. El dispositivo de brazo de remolino está ubicado en una porción superior de una cámara 31, y una zona de extracción 38 está situada en la parte inferior de la cámara 31. El catalizador separado por el dispositivo de brazo de remolino 29 desciende hasta la zona de extracción 38. La corriente de vapor del producto craqueado que comprende hidrocarburos craqueados que incluyen olefinas ligeras y un poco del catalizador sale de la cámara 31 a través del conducto 33 en comunicación con ciclones 32. Los ciclones 32 eliminan las partículas del catalizador restantes de la corriente de vapor del producto para reducir las concentraciones de partículas a niveles muy bajos. La corriente de vapor del producto sale entonces del extremo superior del recipiente de separación 10 a través de la salida 34. Los catalizadores separados por ciclones 32 regresan al recipiente de separación 10 a través de conductos dipleg 35 hacia el lecho denso 36 donde entrará en la zona de extracción por las aberturas 37.

La zona de extracción 38 elimina los hidrocarburos adsorbidos de la superficie del catalizador mediante contacto a contracorriente con el vapor. El vapor entra en la zona de extracción 38 a través de la tubería 40.

La presente invención recicla una primera porción del catalizador coquizado hacia el tubo ascendente 16 sin antes someterla a la regeneración. Una segunda porción del catalizador coquizado es regenerada en el regenerador 12 antes de ser enviada al tubo ascendente 16. La primera y la segunda porciones del catalizador pueden ser mezcladas en un

recipiente de mezcla 14 antes de su introducción en el tubo ascendente 16. La porción de catalizador reciclada puede ser retirada de la zona de extracción 38 para su transferencia al recipiente de mezcla 14. El conducto de reciclaje 22 transfiere la primera porción del catalizador coquizado extraído de vapores de hidrocarburo que salen de la zona de extracción 38 de vuelta hacia el recipiente de mezcla 14 como porción del catalizador reciclada a un ritmo regulado por medio de la válvula de control 24. La segunda porción del catalizador coquizado y extraído es transportada a la zona de regeneración a través del conducto del catalizador coquizado 42 a un ritmo regulado por medio de la válvula de control 46 para la eliminación del coque.

En el lado de regeneración del proceso, el catalizador coquizado transferido al regenerador 12 a través del conducto 42 se somete a la combustión típica del coque desde la superficie de las partículas del catalizador mediante el contacto con un gas que contiene oxígeno. El gas que contiene oxígeno entra en el fondo del regenerador 12 a través de una entrada 48 y pasa a través de un lecho denso de fluidización del catalizador (no mostrado). El gas de combustión que consiste principalmente en CO_2 y que contiene quizás CO pasa hacia arriba desde el lecho denso hacia una fase diluida del regenerador 12. Un separador, tal como los ciclones 49 u otros medios, elimina las partículas del catalizador arrastradas del gas de combustión ascendente antes de que el gas de combustión salga del recipiente a través de una salida 50. La combustión del coque proveniente de las partículas del catalizador eleva las temperaturas del catalizador que es extraído por medio de la columna reguladora del regenerador 18.

La columna reguladora del regenerador 18 pasa el catalizador regenerado desde el regenerador 12 hacia el recipiente de mezcla 14 a un ritmo regulado por la válvula de control 20 donde es mezclado con el catalizador reciclado proveniente del recipiente de separación 10 a través del conducto de reciclaje 22. El gas de fluidización pasado hacia el recipiente de mezcla 14 por el conducto 26 hace contacto con el catalizador y mantiene el catalizador en estado fluidizado para mezclar el catalizador reciclado y regenerado.

El catalizador regenerado que está relativamente caliente es enfriado por el catalizador coquizado no regenerado que está relativamente frío para reducir la temperatura del catalizador regenerado en más de o igual a 28°C , preferencialmente de 28° a 83°C (50° a 150°F), dependiendo de la temperatura del regenerador y el ritmo de reciclaje del catalizador coquizado. Hemos descubierto que reducir el contacto entre el catalizador y la alimentación provoca un aumento en la producción de olefinas ligeras y una disminución en la producción de gas seco. Otros procesos usados actualmente en operaciones de FCC para aumentar la conversión dan como resultado una menor selectividad de coque y gas seco.

La cantidad de catalizador mezclado que se pone en contacto con la alimentación oscilará en dependencia de la temperatura del catalizador regenerado y la proporción de catalizador reciclado a regenerado que comprende la mezcla del catalizador. El término "catalizador mezclado" se refiere a una cantidad total de sólidos que se ponen en contacto con la alimentación e incluye tanto al catalizador regenerado del regenerador 12 como a la porción del catalizador reciclada del lado del reactor del proceso. Generalmente, la proporción de catalizador mezclado a alimentación será una proporción de mayor que o igual a 10 o de 10 a 50. Preferencialmente, la proporción de catalizador mezclado a alimentación será una proporción de 10 a 30 y más preferencialmente una proporción de 15 a 25. La alta proporción de catalizador a alimentación maximizará la conversión lo cual tiende a favorecer la producción de olefinas ligeras.

Aunque haya sido bien establecido dentro del arte de FCC que el aumento de las proporciones de catalizador a alimentación aumentará la conversión, las proporciones de catalizador a alimentación no pueden ser aumentadas fácilmente ya que esta proporción no es una variable independiente en las unidades de FCC estándares. Más bien la proporción de catalizador a alimentación depende de las limitaciones de equilibrio calórico de la unidad. Por consiguiente, típicamente solo son observadas proporciones de catalizador a alimentación relativamente bajas de 4-10. Un medio para aumentar la proporción de catalizador a alimentación dentro del tubo ascendente es reciclar el catalizador coquizado junto con el catalizador regenerado de vuelta al tubo ascendente, porque esto evita las limitaciones de equilibrio calórico. Sin embargo, no era esperado que dicho medio para incrementar las proporciones de catalizador a alimentación mantenga actividades de catalizador altas debido a la desactivación del coque del catalizador. Nuestra investigación ha revelado que las mezclas del catalizador coquizado y regenerado tienen una actividad comparable con la del catalizador regenerado. Por consiguiente, el reciclaje del catalizador coquizado puede ser utilizado con eficacia para aumentar las proporciones de catalizador a alimentación en el tubo ascendente, permitiendo así la operación en tiempos de contacto del catalizador con la alimentación muy cortos con el catalizador que ha sido muy diluido con el catalizador que contiene zeolita de poros medianos a pequeños manteniendo aún altas conversiones. Maximizar la conversión es particularmente importante para maximizar las producciones de olefinas ligeras claves. Fue completamente inesperado nuestro descubrimiento de que la composición del catalizador con una concentración relativamente baja del primer componente de catalizador y una concentración relativamente alta del segundo componente de catalizador sigue exhibiendo una conversión mejorada y selectividad para las olefinas ligeras aun cuando una porción de la composición del catalizador es coquizada y cuando el tiempo de estancia en el tubo ascendente es muy corto.

Comúnmente, la proporción de catalizador reciclado a catalizador regenerado que entra en la zona de mezcla estará en un amplio rango de 0.1 a 5.0 y más típicamente en un rango de 0.3 a 3.0. Preferencialmente, el catalizador mezclado comprenderá una proporción 1:1 de catalizador reciclado a catalizador regenerado. La cantidad de coque en la porción de catalizador reciclado que regresa al recipiente de mezcla 14 variará en dependencia del número de veces que la partícula del catalizador ha reciclado a través del tubo ascendente. Debido a que la separación de las partículas del catalizador del tubo ascendente es aleatoria, el contenido de coque de las partículas que salen del tubo ascendente será normalmente distribuido, variando entre el contenido de coque de una partícula que pasa por el tubo ascendente solo

ES 2 298 282 T3

una vez y el contenido de coque de una partícula que ha pasado por el tubo ascendente muchas veces. Sin embargo, la porción de catalizador coquizado que entra en la zona de regeneración así como la porción de catalizador reciclada podría oscilar en un rango desde una concentración de coque promedio de 0.3 a 1.1% por peso. El rango de variación preferida de la concentración de coque promedio es de 0.5 a 1.0% por peso. Además, la composición del catalizador mezclado contendrá al menos 0.1% por peso de coque antes de ponerse en contacto con la alimentación.

Cuando el recipiente de mezcla 14 es usado, la mezcla de las porciones de catalizador deberá ocurrir durante un tiempo suficiente para lograr sustancialmente el equilibrio térmico. Más detalles en cuanto a las condiciones en el recipiente de mezcla son expuestos en la US-A-5,597,537.

El catalizador regenerado de la columna reguladora del regenerador 18 tendrá por lo general una temperatura en un rango de 677° a 760°C (1250° a 1400°F) y, más típicamente, en un rango de 699° a 760°C (1290° a 1400°F). La temperatura de la porción de catalizador reciclada estará por lo general en un rango de 510° a 621°C (950° a 1150°F). Las proporciones relativas del catalizador reciclado y regenerado determinarán la temperatura de la mezcla del catalizador mezclado que entra en el tubo ascendente. La mezcla del catalizador mezclado oscilará por lo general de alrededor de 593° a 704°C (1100° a 1300°F) y, más preferencialmente a alrededor de 649°C (1200°F).

La presión parcial baja de los hidrocarburos favorece la producción de olefinas ligeras. En consecuencia, la presión del tubo ascendente es fijada en alrededor de 172 a 241 kPa (de 25 a 35 psia) con una presión parcial de los hidrocarburos de menos de o igual a 172 kPa, por ejemplo, alrededor de 35 a 172 kPa (5 a 25 psia), con una presión parcial de los hidrocarburos preferida de alrededor de 69 a 138 kPa (10 a 20 psia). Esta presión parcial de los hidrocarburos relativamente baja es lograda usando vapor como diluyente siempre que el diluyente sea mayor que o igual a 10% por peso, por ejemplo, 10-55% por peso de la alimentación y preferencialmente alrededor de 15% por peso de la alimentación. Otros diluyentes como el gas seco pueden ser usados para alcanzar presiones parciales de los hidrocarburos equivalentes.

La temperatura de la corriente craqueada en la salida del tubo ascendente será de 510° a 621°C (950° a 1150°F), sin embargo, hemos encontrado que las temperaturas de salida del tubo ascendente por encima de 566°C (1050°F) generan más gas seco y un poco más de olefinas. Mientras que, las temperaturas de salida del tubo ascendente por debajo de 566°C (1050°F) generan menos etileno y propileno. De este modo, temperaturas de 538°C (1000°F) a 593°C (1100°F) en el tubo ascendente son preferidas y una temperatura de alrededor de 566°C (1050°F) parece ser la óptima.

En una realización, la corriente de alimentación de hidrocarburos y el catalizador mezclado son puestos en contacto a una temperatura inicial de 621°C y 677°C (1150° a 1250°F) y la temperatura del catalizador mezclado es mayor que o igual a 28°C (50°F), más baja que la temperatura del catalizador regenerado de la zona de regeneración.

Ejemplo 1

Realizamos un estudio para determinar las ventajas de reducir los efectos del tiempo de contacto en el tubo ascendente en presencia de una composición del catalizador que contiene una cantidad grande de un componente de zeolita de poros pequeños a medianos, y en un sistema de proceso donde la temperatura del catalizador que contacta la alimentación es representativa de un sistema de catalizador reciclado. El estudio fue realizado en un tubo ascendente de FCC que opera en condiciones favorables para obtener mayores producciones de olefinas ligeras. Fueron realizadas pruebas usando tres tiempos de estancia en el tubo ascendente: 2.5 segundos, 1.5 segundos, y 0.7 segundos. Un tubo ascendente en el proceso de FCC fue operado a 141 kPa (20.5 psia), a una temperatura del regenerador de alrededor de 654°C (1210°F), una temperatura de salida de 566°C (1050°F), una temperatura de alimentación de alrededor de 121°C (250°F), una presión parcial de los hidrocarburos en el tubo ascendente de alrededor de 76 kPa (11 psia), y una proporción de catalizador a alimentación de alrededor de 28. La alimentación fue Diesel con Alto Contenido de Azufre y la composición del catalizador fue una mezcla de 80% por peso de OctacatTM, un componente de catalizador de zeolita tipo Y y 20% por peso de un aditivo que contiene alrededor de 25% por peso de zeolita de poros medianos ST-5. La conversión reportada en este estudio, 37°C, fue elegida para destacar la conversión a hidrocarburos ligeros en lugar de la conversión de FCC estándar, 221°C, que destaca la conversión a nafta. Los resultados para cada uno de los tiempos de estancia en el tubo ascendente son presentados en la Tabla I.

TABLA I

	Tiempo en el tubo ascendente (seg.)		
	0.7	1.5	2.5
Gas Seco H ₂ -C ₂ (% por peso)	2.29	2.78	4.11
Etileno (% por peso)	5.96	6.88	6.02
Propileno (% por peso)	21.64	22.30	19.36
Butileno (% por peso)	14.12	13.41	12.56
Conversión a 37°C (% por peso)	60.4	62.4	58.1

La disminución del tiempo de estancia en el tubo ascendente de 2.5 segundos a 0.7 segundos incrementó la producción relativa de propilenos en 12% con una disminución correspondiente del gas seco del 44%. Esto corresponde a un aumento absoluto de la productividad del 2.3% por peso de propileno y una disminución del 1.8% por peso del gas seco. La disminución del tiempo de estancia en el tubo ascendente de 2.5 segundos a 1.5 segundos aumentó la producción relativa de propileno en un 15% con la correspondiente disminución en el gas seco del 32%. La producción de etileno aumentó con el tiempo de estancia de 1.5 segundos en el tubo ascendente y de manera nominal disminuyó con el tiempo de estancia de 0.7 segundos en el tubo ascendente. Además, la producción de butileno aumentó con las reducciones en el tiempo de estancia en el tubo ascendente. De manera sorprendente, el tiempo de estancia de 2.5 segundos en realidad experimentó una conversión inferior que la de los tiempos más cortos de 1.5 o 0.7 segundos. Atribuimos esta disminución en la conversión a una reducción de las reacciones secundarias tales como la oligomerización de olefinas, que producen componentes de pesos moleculares más elevados. Por consiguiente, algunas ventajas de la producción con menores tiempos de estancia en el tubo ascendente son debidas a una preservación de las olefinas en el tubo ascendente, lo cual no solo aumenta las producciones de olefinas si no que mantiene la conversión evitando la reformación del material que bulle a más de 37°C. Creemos que la disminución de la conversión que fue observada cuando el tiempo de estancia en el tubo ascendente fue reducido de 1.5 a 0.7 segundos fue debida al insuficiente tiempo de craqueo aunque la conversión aún fue más alta que la obtenida a 2.5 segundos debido a una reducción de las reacciones secundarias que forman moléculas más pesadas.

Ejemplo 2

Una de los beneficios de la presente invención es que el reciclaje del catalizador coquizado y la mezcla con el catalizador regenerado pueden reducir la temperatura del catalizador que entra al tubo ascendente en 28° a 83°C (de 50° a 150°F), en dependencia de la temperatura del regenerador y el ritmo de reciclaje del catalizador coquizado. Un estudio fue realizado para demostrar el efecto de la temperatura más baja de un catalizador que contacta con la alimentación en un sistema de tiempo de estancia corto en el tubo ascendente donde el catalizador contenía una alta concentración de zeolita de poros medianos. El efecto de la temperatura del catalizador que contacta con la alimentación fue observado a 649°C (1200°F) y 732°C (1350°F) con la composición del catalizador conteniendo 20% por peso de un aditivo que contiene alrededor de 25% por peso de zeolita de poros medianos ST-5 y 80% por peso de Octacat™, un catalizador que contiene zeolita del tipo Y. Fueron realizadas pruebas a 141 kPa (20.5 psia) con una presión parcial de los hidrocarburos de 76 kPa (11 psia), a 566°C (1050°F) de temperatura de salida del tubo ascendente, a 149°C (300°F) de temperatura de alimentación, y con un tiempo de contacto en el tubo ascendente de 1.5 segundos. La alimentación usada fue una mezcla de 78% por peso de diesel de destilación y 12% por peso de gasoil atmosférico. La alta temperatura del catalizador, 732°C (1350°F), fue elegida para representar una temperatura del regenerador de FCC estándar. La temperatura más baja de entrada del catalizador de 649°C (1200°F) resultó en una proporción de catalizador a alimentación de 28 comparada con la proporción de catalizador a alimentación de 12 usada para la temperatura más caliente de entrada del catalizador de 732°C (1350°F). Debido a que la temperatura de salida del tubo ascendente fue mantenida en ambos casos a 566°C (1050°F), la disminución de la temperatura de entrada del catalizador fuerza la operación a proporciones de catalizador a alimentación más altas en el tubo ascendente. Fueron mezclados catalizadores inertes en una cantidad de 60% por peso con el catalizador Octacat™ en una cantidad de 40% por peso para la temperatura del catalizador más frío a fin de reducir la actividad del catalizador y lograr una conversión que es comparable con la conversión obtenida con la temperatura del catalizador más elevada. Una vez más, la conversión reportada en este estudio, 37°C, fue elegida para destacar la conversión a hidrocarburos ligeros en lugar de la conversión de FCC estándar, 221°C, que destaca la conversión a nafta. Los resultados son presentados en la Tabla II.

TABLA II

	Temperatura del catalizador	
	732° C (1350°F)	649° C (1200°F)
Proporción catalizador-alimentación	12	28
Catalizador inerte (% por peso)	0	60
Gas Seco (% por peso)	4.07	2.97
Etileno (% por peso)	5.31	5.31
Propileno (% por peso)	16.97	20.69
Butileno (% por peso)	12.67	14.52
Gasolina (% por peso)	26.32	22.98
Conversión a 37°C (% por peso)	54.6	55.6

La comparación del efecto de la temperatura del catalizador en la producción de propileno indica que la reducción de la temperatura de entrada del catalizador en 66°C (150°F) resulta en un aumento relativo del 22% y un 3.7% por peso de aumento absoluto en la producción de propileno. Además, un aumento relativo del 15% y un aumento absoluto del 1.9% por peso en los butilenos, así como una disminución relativa del 27% y una disminución absoluta del 1.1% por peso en el gas seco fueron observados con la reducción de la temperatura de entrada del catalizador. La conversión para la temperatura más baja del catalizador también fue mejorada.

Ejemplo 3

Comparamos el comportamiento de un catalizador totalmente regenerado y una mezcla que contiene 50% por peso de catalizador coquizado y 50% por peso de catalizador regenerado. Las pruebas fueron realizadas en una planta piloto de tubo ascendente circulante, que tiene la capacidad de reciclar catalizadores coquizados y catalizadores regenerados hacia el tubo ascendente. La cantidad de coque en el catalizador regenerado fue de alrededor de 0.01% por peso, mientras que, la cantidad de coque en la mezcla 50/50 coquizado/regenerado fue de entre 0.27 y 0.35% por peso. La alimentación usada en el estudio fue un gasoil al vacío West Texas Intermediate con un rango del punto de ebullición de 274° a 573°C (526° a 1063°F). El catalizador usado fue una zeolita tipo Y típica que contiene un catalizador de FCC llamado OrionTM producido por W.R. Grace & Co., que fue usado previamente en una unidad de FCC comercial para garantizar que fuera alcanzada la actividad de equilibrio. Las pruebas claves de la planta piloto de tubo ascendente fueron todas realizadas con una temperatura de salida del tubo ascendente de 515°C (960°F) y una presión en el tubo ascendente de 241.3 kPa (35 psia).

Sorprendentemente, los resultados de estas pruebas ilustradas en la figura 2 revelan que el catalizador totalmente regenerado y la mezcla que contiene 50% por peso de catalizador reciclado y coquizado y 50% de catalizador totalmente regenerado tienen actividades comparables. A lo largo de un amplio rango de proporciones catalizador-petróleo sometidas a pruebas en el tubo ascendente, fueron observadas conversiones similares de alimentación en gasolina o en material ligero (221°C (430°F)). El catalizador evaluado en estas pruebas no contenía ninguna zeolita de poros medianos o pequeños. Estas zeolitas de poros más pequeños presentan alta resistencia al coque. Por lo tanto, esperamos que mantengan la actividad cuando sean recicladas sin regeneración.

Ejemplo 4

Realizamos otro estudio para comparar la conversión de la alimentación en concentraciones variadas de un aditivo de componentes que contiene ZSM-5. Estas pruebas fueron realizadas en una planta piloto de tubo ascendente usando una mezcla de Diesel/Gasol Atmosférico (78%/22%) con un rango del punto de ebullición de 239° a 472°C (463°

ES 2 298 282 T3

a 882°F). La composición del catalizador incluía Octacat™, zeolita tipo Y, catalizador de FCC estándar tomado de una unidad de FCC comercial para asegurar la actividad equilibrada y Olefins Max™, un aditivo fabricado por W.R. Grace & Co., que contiene 25% por peso de ZSM-5. El nivel del aditivo fue variado de 0 a 40%. Todas las pruebas fueron realizadas con una proporción de catalizador a alimentación de alrededor de 28, a una temperatura de salida del tubo ascendente de 566°C (1050°F), una presión parcial del tubo ascendente de 79.3 kPa (11.5 psia), y un tiempo de contacto de la alimentación con el catalizador en el tubo ascendente de 1.5 segundos.

Interesantemente, descubrimos que el aumento del aditivo a niveles muy altos tuvo solo un efecto marginal en la conversión a materiales ligeros que bullen a menos de 37°C (98°F). Los datos son ilustrados en la Tabla III. Aunque la conversión si disminuye ligeramente de 61.9 a 60.0% por peso cuando el nivel del aditivo es aumentado de 10 a 40% por peso, los datos indican que la actividad del catalizador de FCC estándar, zeolita tipo Y, ha sido bien mantenida incluso después de alta dilución. Debido a que el aditivo ZSM-5 solo puede craquear moléculas más ligeras, del rango de la nafta, la adición de ZSM-5 había sido concebida para reducir considerablemente la conversión de la alimentación a niveles más altos. Nuestras pruebas muestran que puede ser lograda una conversión de la alimentación significativa a niveles muy altos de aditivos de zeolita de poros medianos y con tiempos cortos de contacto del catalizador con la alimentación usando proporciones de catalizador a alimentación más altas que las típicas.

TABLA III

Nivel de aditivo (% por peso)	0	10	20	30	40
Conversión a 98 F (% por peso)	59.2	61.9	61.3	60.8	60.0
Coque (% por peso)	3.51	2.78	2.46	2.30	1.88
Gas Seco (% por peso)	3.36	3.16	3.18	2.71	2.83
Etileno (% por peso)	2.80	5.01	5.61	6.15	7.51
Propileno (% por peso)	16.21	20.32	20.78	21.33	21.73
Butileno (% por peso)	14.55	14.43	14.18	13.67	12.97

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el craqueo catalítico fluidizado de una corriente de alimentación de hidrocarburos para obtener olefinas ligeras, dicho proceso comprendiendo:
 - poner en contacto la corriente de alimentación de hidrocarburos con un catalizador mezclado que comprende el catalizador regenerado y el catalizador coquizado, teniendo dicho catalizador una composición del catalizador que incluye un primer componente que comprende un tamiz molecular de poros grandes que tiene poros con aberturas mayores que 0.7 nm de diámetro efectivo y un segundo componente que comprende una zeolita cuyo tamaño de poros no sea mayor que el mediano que tiene aberturas de menos que o igual a 0.7 nm de diámetro efectivo, dicha zeolita cuyo tamaño de poros no sea mayor que el mediano comprendiendo al menos 1.0% por peso de la composición del catalizador, ocurriendo dicho contacto en un tubo ascendente (16) para craquear hidrocarburos en dicha corriente de alimentación y obtener una corriente craqueada que contiene productos de hidrocarburo que incluyen olefinas ligeras y el catalizador coquizado;
 - pasar dicha corriente craqueada por un extremo (30) de dicho tubo ascendente (16) de manera tal que dicha corriente de alimentación de hidrocarburos esté en contacto con el catalizador mezclado en el tubo ascendente (16) durante un tiempo menor que o igual a 2 segundos como promedio;
 - separar dichos productos de hidrocarburo que incluyen olefinas ligeras de dicho catalizador coquizado;
 - pasar una primera porción de dicho catalizador coquizado a una zona de regeneración (12) y combustionar coque de dicho catalizador para producir el catalizador regenerado, teniendo dicho catalizador regenerado sustancialmente las mismas proporciones relativas del primer componente y del segundo componente que el catalizador mezclado que hace contacto con la corriente de alimentación de hidrocarburos;
 - mezclar una segunda porción de dicho catalizador coquizado con dicho catalizador regenerado para generar el catalizador mezclado; y
 - introducir dicho catalizador mezclado en dicho tubo ascendente (16).
2. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho primer componente de catalizador comprende no más de 80% por peso de la composición del catalizador.
3. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho tamiz molecular de poros grandes es seleccionado de una zeolita tipo X o una tipo Y.
4. El proceso de la reivindicación 1 donde dicha porción de dicho catalizador coquizado y dicho catalizador regenerado son mezclados fuera del tubo ascendente (16) antes de entrar en contacto con dicha corriente de alimentación.
5. El proceso de la reivindicación 1 donde dicha presión parcial de dichos hidrocarburos en dicho tubo ascendente (16) es menor que o igual a 172 kPa (25 psia).
6. El proceso de la reivindicación 1 donde un diluyente en dicho tubo ascendente (16) es mayor que o igual a 10% por peso de la corriente de alimentación.
7. El proceso de la reivindicación 1 donde la proporción de catalizador a alimentación en el tubo ascendente (16) es mayor que o igual a 10.
8. El proceso de la reivindicación 1 donde la proporción de catalizador coquizado a catalizador regenerado en el tubo ascendente (16) se encuentra en el rango de 0.3 a 3.0.
9. El proceso de la reivindicación 1 donde la temperatura de la corriente craqueada en el extremo superior del tubo ascendente (16) se encuentra en el rango de 510°C a 621°C (950° a 1150°F).
10. El proceso de la reivindicación 1 donde la corriente de alimentación de hidrocarburos y el catalizador mezclado se ponen en contacto a una temperatura inicial de 621 a 677°C (1150 a 1250°F) y donde la temperatura del catalizador mezclado es mayor que o igual a 28°C (50°F), más baja que la temperatura del catalizador regenerado proveniente de la zona de regeneración (12).

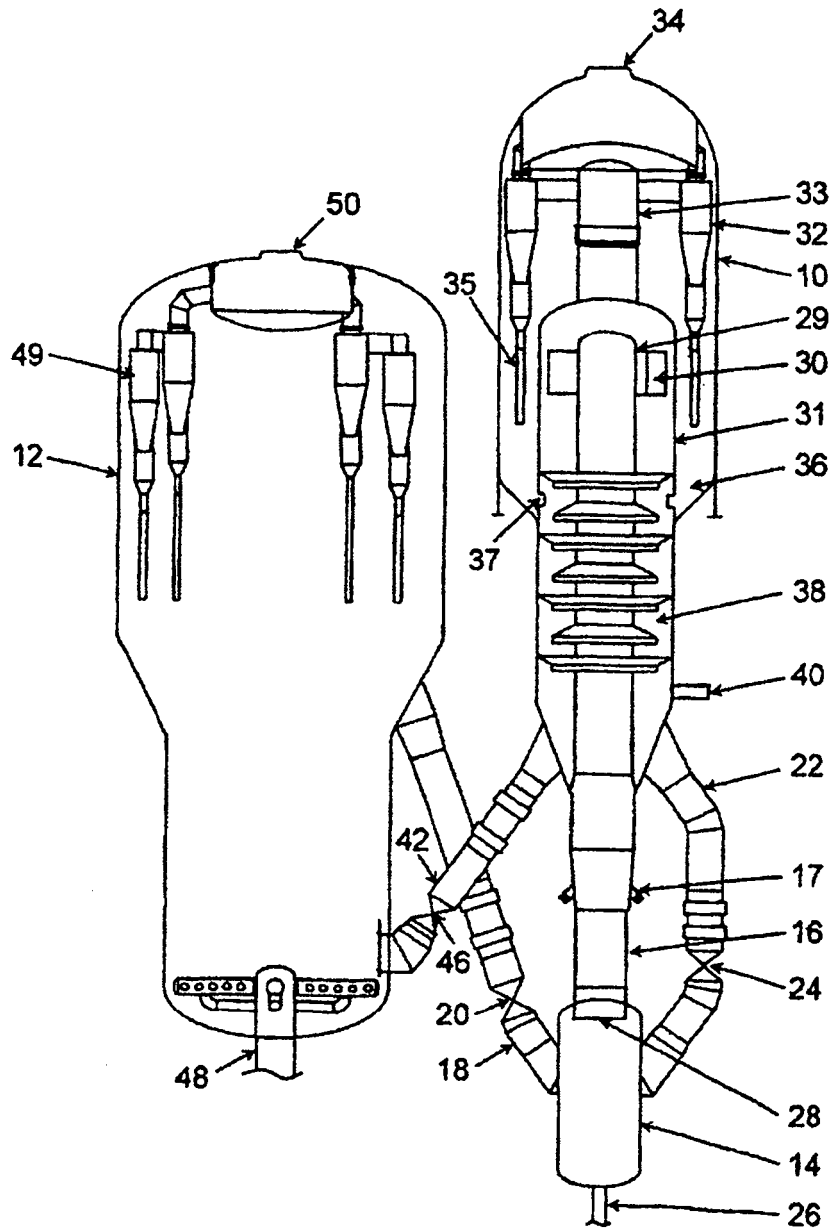


FIG. 1

