
Based on US Serial No. 153,372,
159,276 and 165,982 div. appa-
ratus.

198378



- 1 SEP. 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY, entidad nor-
teamericana, establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Esta-
dos Unidos de América, por:

**"UN APARATO PARA LLEVAR A CABO REACCIONES CON SOLIDOS
FINAMENTE DIVIDIDOS".**

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a la realización de
reacciones en las que intervienen sólidos finamente dividi-
dos en estado fluidificado y, más particularmente, a sistemas



198378

5 en los cuales se usa un material sólido fluidificado en el tratamiento, producción o conversión de hidrocarburos. Es particularmente aplicable a sistemas, por ejemplo, para el cracking catalítico de hidrocarburos, en el cual dicho sólido fluidificado, por ejemplo, un catalizador, es devuelto continuamente al ciclo entre una zona o recipiente de reacción y una zona o recipiente separado de regeneración o reactivación, y especialmente donde la atmósfera en la zona de reacción es diferente de la atmósfera de la zona de regeneración y no puede permitirse que tenga lugar una mezcla de las atmósferas en las dos zonas. Se ha hecho una extensa aplicación comercial de dichos sistemas en la industria del petróleo para el cracking catalítico de hidrocarburos.

15 En el problema general de proyectar tal sistema, se ha propuesto cierto número de disposiciones diferentes de recipientes y de tuberías de transferencia. Al considerar estos proyectos deben tenerse en cuenta ciertos requisitos básicos. El primero de ellos es que debe proporcionarse una fuerza de impulsión adecuada para hacer circular el sólido entre las dos zonas o recipientes al régimen deseado, con medios para variar esta fuerza de impulsión en la gama requerida para un control satisfactorio de la operación. Además de esto, deben disponerse medios seguros para impedir el retroceso de los reactivos de cualquier recipiente al otro a través de las líneas de transferencia.



198378

En el diseño de sistemas de dos recipientes pertenecientes a este tipo para su uso en la industria del petróleo, especialmente en la conversión catalítica de hidrocarburos usando un catalizador sólido fluidificado, la fuerza de impulsión comunmente empleada para hacer circular el catalizador desde un recipiente al otro ha sido la carga fluistática generada por una columna relativamente densa de catalizador aireado en un tubo vertical. En el diseño de instalaciones comerciales, estos tubos verticales han sido alimentados desde cada uno de los dos recipientes del sistema de dos, en o cerca del fondo, descargando a través de un orificio variable, tal como una válvula de compuerta. La proporción de descarga del catalizador desde el fondo de cada tubo vertical es controlada por el ajuste de la válvula de compuerta. El catalizador que pasa a través de estas válvulas de compuerta en cada tubo vertical cae dentro de una zona de menor presión donde es recogido por una corriente a alta velocidad de un agente fluidificador adecuado que, comunmente, es el reactivo para la fase siguiente del ciclo. Esta corriente de catalizador es llevada luego, como suspensión relativamente dispersada o de densidad relativamente pequeña a través de una tubería de transferencia que conduce hacia arriba dentro del otro recipiente. La caída de presión a través de las válvulas de compuerta es un factor en el que se confía en cada paso para impedir el retroceso del agente de fluidificación desde la zona de menor presión dentro del tubo vertical.

198378



Se han sugerido también varios sistemas que prescindien de las válvulas de compuerta y en los cuales se disponen conductos o tubos verticales internos para transportar sólido fluidificado directamente de una a otra de
5 dos zonas de contacto dispuestas separadamente dentro de la misma envoltura exterior. Sin embargo, no ha sido construido y usado comercialmente un equipo del tipo descrito en estas sugerencias a pesar de la fuerte presión económica que tiende al uso de una construcción y de unos controles
10 de la operación lo más simples posible.

La razón de ello es que un estudio de estos proyectos que usan tubos verticales internos, particularmente donde no se disponen válvulas de compuerta, ha mostrado una falta de flexibilidad operatoria o una gama muy restringida de capacidad operatoria. Un fallo más crítico, unido
15 al delicado equilibrio de las presiones requerido para mantener en operación estos sistemas, es la carencia de adecuadas protecciones mínimas contra un trastorno "temporal" inadvertido en el funcionamiento que podría invertir la dirección de flujo a través de uno de los tubos verticales internos. En una instalación de cracking catalítico esto produciría una mezcla de hidrocarburo y de aire en el mismo recipiente a concentraciones que están bien dentro de los límites explosivos. Incluso la más mínima mezcla de este tipo
20 no puede ser tolerada en un sistema en que se está confiando, por razones de seguridad, en un delicado equilibrio de las presiones, ya que el brusco incremento resultante en tempe-

198378



5 ratura y presión podría agravar fácilmente el estado de
desequilibrio. Ninguno de los sistemas simplificados de
estos procedimientos de la técnica anterior contiene una
fuerza restauradora adecuada que tienda a mantener el régi-
men y dirección deseados de paso en el caso de dicha in-
versión, con un factor de seguridad suficiente para compen-
sar las fluctuaciones de presión que normalmente ocurren en
el funcionamiento de dicho equipo.

10 La estrecha gama de capacidad operatoria de
estos proyectos se debe al hecho de que las fluctuaciones
normales de la presión en el funcionamiento de un sistema
de sólidos fluidificados estén directamente relacionadas
con la velocidad lineal del agente fluidificante. El tipo
de paso suave y tranquilo que sería esencial para el fun-
15 cionamiento satisfactorio de dicho equipo se obtiene sola-
mente con regímenes de alimentación del gas muy bajos.
En contraste con estas condiciones, los regímenes de alimen-
tación que son atractivos desde el punto de vista comercial
para los procedimientos de conversión catalítica dan como
20 resultado, comunmente, la formación de un lecho fluido muy
turbulento dentro de la zona de contacto, caracterizado por
fluctuaciones temporales localizadas de la presión que son
una fracción considerable de la caída total de presión a
través del lecho.

25 En cualquier masa de sólido fluidificado,
una burbuja de gas o región localizada de baja densidad
tiende siempre a subir con relación al material circundante.

198378



Esta tendencia se extiende continuamente, salvo donde hay una barrera definida de caída de presión suficiente para desviar la burbuja ascendente a otro curso. Un tubo vertical interior no obstruido, abierto en su extremidad inferior, 5 no constituye una barrera positiva contra el paso ascendente de dicha burbuja a través del tubo vertical, incluso aunque la densidad del material confinado dentro del tubo vertical sea normalmente mayor que la del material situado fuera de él. Una burbuja que entre en el espacio confinado 10 en su extremo inferior tenderá a subir a menos que la proporción a la cual el sólido fluidificado que baja y sale del tubo sea decididamente mayor que la proporción de subida de la burbuja. El efecto inmediato de cualquiera de estas burbujas dentro del tubo vertical es el de disminuir la diferencia de densidad que es la fuerza impulsora para la circulación del sólido, reduciendo así el régimen el cual el sólido es entregado desde la parte inferior del tubo vertical 15 y agravando cualquier tendencia a que las burbujas suban contra la dirección normal de flujo. Las mismas consideraciones se aplican a un tubo vertical exterior simple que esté 20 dispuesto verticalmente o en un pequeño ángulo respecto a la vertical, de modo que alimente directamente hacia abajo desde un pequeño recipiente al otro situado a un nivel inferior o donde el segundo recipiente esté colocado debajo del primero. 25

En un tubo vertical de esta clase no obstruido, de alimentación directa, esta tendencia a que las burbujas

198378



de gas perturben la dirección y el régimen de paso normales del sólido y el gas es particularmente seria cuando se realizan operaciones usando una mayor velocidad lineal del agente fluidificante y donde este agente sea introducido dentro del lecho de sólido fluidificado a un nivel inferior al punto en que dicho tubo vertical alimenta dentro del lecho. En estas condiciones, existe un elevado grado de turbulencia dentro del lecho fluido, el número y tamaño de tales burbujas de gas o de regiones de baja densidad dentro del lecho resulta muy grande, y es casi seguro que una burbuja suficientemente grande para cubrir por completo la superficie de sección transversal de la abertura inferior del tubo vertical entre en éste en cierta medida. Como la frecuencia de tales encuentros aumenta con la velocidad del gas, más y más burbujas, o porciones de burbujas, tenderán a subir dentro de la zona de alta densidad. Así, en un sistema de dos recipientes que opere a cualquier valor por encima de la velocidad mínima para la fluidificación, dicho tubo vertical interno o externo de alimentación directa puede convertirse en una barrera totalmente ineficaz contra la mezcla por retroceso de gas fluidificante procedente de una zona a la otra, a menos que se use conjuntamente con él una válvula de compuerta.

De acuerdo con el presente invento, se hace circular sólido finamente dividido entre dos recipientes sin el empleo de válvulas de compuerta de control. En este aparato, cada tubería de transferencia que va desde un



198378

recipiente de contacto de un sistema de dos recipientes al otro, está dispuesta en forma de un tubo que tiene configuración de U y que comprende un tubo vertical de paso descendente que conduce desde el fondo de un recipiente a través de una zona de gran presión o rama de cierre que forma la parte inferior del codo de la U, donde la presión es mayor que en cualquier sitio de la parte superior del sistema, y luego, hacia arriba, dentro del otro recipiente a través de un tubo vertical de conexión de paso ascendente. Como ulterior precaución, cualquier reactivo o agente de fluidificación que entre en cada zona de contacto a través de esta rama de paso ascendente del tubo de conexión en forma de U, se introduce a un nivel situado bien por arriba de la rama de cierre en el fondo del codo de la U que conecta los dos recipientes. Esta disposición evita la mezcla por retroceso del tipo antes mencionado sin el uso de válvulas de compuerta para crear una barrera variable de caída de presión, ya que el sólido y el gas se introducen ambos hacia arriba dentro de cada zona de contacto y no existe una tubería de conexión por encima del punto de introducción del gas a través de la cual las burbujas de gas podrían escapar hacia el otro recipiente. El único camino para el paso de los sólidos entre los recipientes es a través de estas ramas de cierre del codo de la U que están situadas a un nivel inferior al punto en que el gas reactivo o el agente fluidificante es introducido dentro de las tuberías de conexión.

198378



La dirección normal de paso del sólido en esta disposición se mantiene estableciendo una diferencia de presión a través de cada una de las tuberías de conexión en forma de U, de tal modo que la presión total ejercida sobre el sólido en la rama de paso descendente exceda a la contrapresión total ejercida sobre el sólido en la rama de paso ascendente. Esto se consigue manteniendo la densidad del sólido fluidificado en, al menos, una de las dos ramas de paso ascendente sustancialmente menor que la de la rama descendente del mismo codo de la U y ajustando la presión superior en los dos recipientes para compensar diferencias en el nivel de los lechos de catalizador dentro de ellos. La rama de cierre del codo de la U en la parte inferior de cada tubería de transferencia por debajo del punto en que se introduce el reactivo o agente fluidificante no toma parte en la formación de la fuerza impulsora para la circulación del sólido y opera en esencia como un tubo sifónico con presiones iguales en los dos brazos de la rama de cierre al mismo nivel, usando una aireación mínima para dar una máxima densidad de fluido y un efecto máximo de cierre por presión. Sin embargo, toda la longitud de la rama de paso ascendente de la tubería de transferencia, incluyendo la rama de paso ascendente del cierre del codo de la U, funciona como tubo vertical de paso ascendente para resistir cualquier interrupción en la dirección normal de paso del sólido y el gas en virtud de la presión en exceso en el fondo de este tubo verticalmen comparación con la parte superior. La

198378



1957

magnitud de la diferencia de presión entre la parte superior y la inferior de cada una de las ramas de cierre del codo de la U, así como en otras partes del sistema, es determinada por la altura y densidad del sólido fluidificado contenido dentro de ellas. Por este medio, es posible diseñar el equipo teniendo debidamente en cuenta las fluctuaciones normales de la presión dentro de cualquiera de los recipientes de contacto. De acuerdo con este invento, la diferencia de presión dentro de estas ramas de cierre, medida por debajo del punto de inyección de los reactivos hacia abajo al nivel inferior de la rama de cierre, alcanza hasta un valor que es mayor que el adecuado para compensar las fluctuaciones de presión normales, de modo que se cree un factor de seguridad para operaciones a velocidades de gas elevadas dentro de la zona de contacto.

De acuerdo con otra característica del invento, un proceso de conversión catalítica realizado en la manera arriba descrita, forma una o más fases de un proceso combinado para la conversión de petróleo crudo en productos de aceite mineral más valiosos y, particularmente, para obtener rendimientos máximos de productos de bajo punto de ebullición de las escalas de ebullición de los combustibles para motores y aceites de calentamientos y rendimientos mínimos de productos pesados, tales como aceites combustibles y alquitrán, con un mínimo de operaciones de tratamiento y un gasto de inversión y de funcionamiento considerablemente reducido. Este procedimiento combinado



51

198378

comprende una serie de fases integradas de destilación y de conversión catalíticas y/o térmica en las cuales los productos procedentes de todas las fases son conducidos a una fase única de fraccionamiento del producto y tratados en ella de tal modo que el producto crudo reducido obtenido como residuo líquido de una fase de destilación del crudo sea despojado con vapores del producto obtenidos en las fases de destilación y conversión del crudo y sean producidas corrientes individuales que contengan todas las fracciones deseables, tales como una sola corriente de combustible para motores y una sola corriente de aceite de calentamiento y una sola corriente que contiene todo el material pesado menos deseable, tal como fracciones de fuel oil, son recuperadas de dicha fase única de fraccionamiento del producto en proporciones óptimas relativas, no requiriéndose un fraccionamiento ulterior de cualquiera de estas corrientes para la recuperación del producto final.

En los procedimientos combinados de destilación y conversión de aceite crudo, propuestos con anterioridad, la recuperación de rendimientos máximos de combustible para motores y aceite para calentamiento producidos, se ha conseguido usualmente sometiendo fracciones ligera y pesada de nafta procedentes del alambique del petróleo crudo a otro fraccionamiento y, si se desea, a tratamientos adecuados de refinación térmica o catalítica, tales como de reforma, isomerización, hidroformación, alcoholación o, sometiendo a cracking térmico o catalítico una fracción de



198378

gas oil procedente del alambique del crudo para recuperar todavía otro producto de bajo punto de ebullición por fraccionamiento subsiguiente de los productos sometidos a cracking y sometiendo el crudo reducido a otra destilación a presiones reducidas para obtener alquitrán y productos adicionales de bajo punto de ebullición, principalmente gas oil a tratar con la fracción de gas oil procedente del alambique del crudo como se ha mencionado antes. Estos procedimientos requieren una pluralidad de fraccionadores del producto que dan varias corrientes de productos de gamas de ebullición deseables. Para una recuperación económica del calor, se necesitan grandes cantidades de aparatos de permutación térmica, tanto dentro de cada unidad como en combinación entre unidades. Deben disponerse muchos depósitos para permitir el almacenaje de los diversos productos antes de su mezcla en las proporciones deseadas. El equipo de destilación en vacío usado para elaborar el crudo reducido es costoso tanto con respecto a su instalación, como a su funcionamiento y conservación. Como resultado de estas complicaciones, los procedimientos combinados de tipo convencional deben ser operados a escala relativamente grande para ser económicos. Normalmente, se requieren capacidades de refinación por encima de, por ejemplo, unos 20.000 barriles diarios de petróleo crudo para hacer llevaderas operaciones de este tipo, mientras que las refinerías menores deben proyectarse sobre la base de un rendimiento a menudo indeseablemente elevado en fuel oil pesado y otros pro-

198378



ductos de valor comercial relativamente bajo.

De acuerdo con esta característica del invento, se elimina el aparato destilador en vacío para la destilación del crudo reducido y se consiguen economías considerables en el equipo de fraccionamiento y en los dispositivos de almacenaje suministrando virtualmente todos los productos en forma de vapor de las diversas fases de un proceso combinado así como el crudo reducido procedente de la destilación del crudo a una fase única de fraccionamiento del producto y usando estos vapores para despojar el crudo reducido en la fase de fraccionamiento de todos sus constituyentes destilables.

Para ello, el aceite crudo puede someterse a destilación en una unidad destiladora convencional para el crudo para producir una corriente de cabeza de nafta virgen ligera, una corriente separada de nafta pesada, una corriente aún más pesada de la gama del queroseno y del aceite Diesel y colas de crudo reducido. Las colas de crudo reducido pueden contener todavía la fracción de gas oil destinada al menos en parte a alimentar material a una operación de cracking de gas oil. La fracción de queroseno puede recuperarse como producto directamente del aparato destilador del crudo ya que una ulterior conversión no aumentará sustancialmente su valor como queroseno o aceite Diesel. Todas las demás fracciones son entregadas a un fraccionador único del producto virtualmente como sigue:

El crudo reducido obtenido como antes se ha

198378



descrito se hace pasar directamente a una parte superior de la sección inferior de contacto de una columna fraccionadora en esencia convencional. La corriente de nafta pasada es sometida a una reforma térmica a alta temperatura o catalítica o a otra conversión que conduzca a una mejora de sus cualidades como combustible para motores, y el efluente total vaporizado procedente de esta fase de conversión es suministrado a la columna de fraccionamiento en un punto situado por debajo del punto de alimentación del crudo reducido, en esencia a la temperatura de la fase de conversión. La fracción de nafta virgen ligera es análogamente suministrada a la columna de fraccionamiento en un punto situado por debajo del punto de alimentación del crudo reducido y puede inyectarse en estado líquido o de vapor después de un precalentamiento adecuado, si se desea. Del fraccionador del producto se recuperan varias corrientes de productos finales, por ejemplo, una cabeza de gas combustible, una fracción de bajo punto de ebullición de la gama de ebullición del combustible para motores, una fracción de aceite de calentamiento, una fracción de gas oil y una fracción pesada de colas de la gama de fuel oil. Además, puede producirse una fracción de gas oil que contiene la fracción virgen de gas oil deseada para alimentar otro equipo de conversión conjuntamente y en mezcla con una fracción de devolución al ciclo o convertida, en relación óptima aproximada para una operación final de conversión. La mayor parte de la fracción de gas oil se hace pasar a una fase de cracking preferentemente catalítico para ser

198378



convertida en ella en cantidades adicionales de combustible para motores, aceite Diesel, material de ciclo de la gama del gas oil y colas pesadas. El efluente total de esta fase de cracking se hace pasar análogamente sin pérdida virtual de calor al fraccionador del producto en un punto situado por debajo de la alimentación del crudo reducido, pero, con preferencia, por encima de los puntos de alimentación del reformado, procedente del tratamiento de la nafta pesada y la nafta virgen ligera. De este modo, el crudo reducido o su equivalente es sometido a una acción de calentamiento en contra-corriente, vaporización y rectificación, sucesivamente, primero con vapores procedentes del proceso de cracking de gas oil que son más pesados y que pueden estar a una temperatura menor que los vapores de nafta usados y, luego, con los vapores de nafta de bajo peso molecular y, con preferencia, de mayor temperatura.

Cuando se opera en esencia en la forma que arriba se ha descrito, se dispone de volúmenes en extremo grandes de vapores del proceso y se utilizan para despojar el crudo reducido, con el efecto de que el volumen de combustible pesado finalmente obtenido puede mantenerse en un mínimo al menos tan bajo como puede conseguirse en operaciones convencionales que suponen la destilación en vacío de crudo reducido y, si se desea, incluso menor. El producto total de nafta se prepara como producto de cabeza que ha sido mantenido a elevadas temperaturas durante un tiempo mínimo y, por consiguiente, es de calidad superior con respec-

198378



to a la limpieza del motor. Se obtiene una sola fracción de combustible pesado en la cual todos los constituyentes pesados formados en las diversas fases están combinados y que puede someterse a un solo tratamiento de filtración para recuperar un fuel oil final pobre en sedimentos y de la mejor calidad. Estas ventajas son adicionales a los evidentes ahorros en equipo de permutación térmica resultantes de la eliminación de diversas operaciones intermedias de calentamiento y enfriamiento y a los de dispositivos de almacenamiento intermedio resultantes del uso de una sola fase de fraccionamiento del producto.

El número y tipo de etapas intermedias de conversión empleadas de acuerdo con esta característica del invento dependerá totalmente del carácter del aceite crudo a tratar y de los tipos, calidad y proporciones relativas de los productos deseados. Pueden añadirse o sustituirse las mencionadas otras etapas de conversión. Por ejemplo, puede aplicarse un tratamiento de coquización o de reducción de la viscosidad al crudo reducido antes de su entrada en el fraccionador del producto o al fuel oil recuperado del fraccionador, según los requisitos del procedimiento y del producto. El primer procedimiento puede emplearse cuando se requieren alimentaciones incrementadas de material para el cracking catalítico. El último puede ser dictado por requisitos de los pliegos de condiciones del fuel oil producido, los cuales pueden ser afectados por constituyentes formados en la etapa de cracking. Otras etapas de conver-



198378

sión que pueden integrarse en el proceso del invento excluyen los procedimientos de hidroformación y/u otros de mejora del índice de octano para la nafta virgen, el *ovis-breaking* térmico o suspensoides del crudo reducido, etc.

5 De acuerdo con el principio básico de esta característica del invento, los vapores de producto de todas estas fases serán suministrados a la etapa única de fraccionamiento del producto, en esencia como antes se ha descrito.

10 En ciertos casos, el procedimiento puede simplificarse todavía eliminando el alambique de destilación del crudo y alimentando todo el aceite crudo directamente al fraccionador del producto. Esto puede ser posible si no se requieran fracciones separadas de nafta virgen y/o de queroseno. Cuando se opera de este modo, todo el crudo
15 puede suministrarse a una parte superior de la sección inferior de contacto del fraccionador del producto. Una corriente de nafta pesada y material de cracking de gas oil puede retirarse del fraccionador y someterse a las conversiones antes descritas, particularmente a reforming y a cracking
20 catalítico. Los productos vaporizados de estas conversiones pueden devolverse luego al fraccionador del producto en un punto situado debajo del punto de alimentación del crudo. También la nafta ligera y los gases de cabeza del fraccionador pueden devolverse al fondo del fraccionador
25 para ayudar a la rectificación del crudo. En todos los demás aspectos, la operación del proceso será en esencia análoga a la antes indicada.



198378

Al llevar a la práctica el proceso combinado de refinación antes descrito, el rendimiento y la calidad de la fracción de combustible para motores obtenida sufren en cierta medida por el hecho de que en ausencia de cantidades sustanciales de hidrógeno deben usarse la reforma 5 térmica o la reforma catalítica con preferencia a la hidroformación catalítica en la operación de reforma, para proporcionar una operación eficaz del fraccionador del producto. La hidroformación catalítica o los procedimientos 10 similares son muy superiores a los procesos de reforma realizados en ausencia de hidrógeno, con respecto a la calidad del producto, incluyendo la relación rendimiento-índice de octano, contenido de azufre y limpieza del motor, de la gasolina. Sin embargo, los procedimientos de 15 este tipo suponen una producción neta y una devolución al ciclo de grandes cantidades de hidrógeno. La introducción de este hidrógeno junto con el reformado en el fraccionador común para los productos perturbaría seriamente la recuperación de valiosos productos finales hidrocarburados ligeros o requeriría un proyecto del fraccionador de 20 dimensiones antieconómicas.

De acuerdo con una modificación de esta característica del invento, el procedimiento de refinación combinado antes descrito puede incluir como una de 25 las operaciones intermedias la de reformar catalíticamente las fracciones de nafta obtenidas en las diversas etapas en presencia de hidrógeno y, también, el uso de, al

198378



51

menos, parte del hidrógeno producido en esta operación de reforma para tratar otras fracciones convenientes obtenidas en las diversas etapas del procedimiento combinado fuera de dicha etapa de reformador y del rectificador fraccionador.

5 La realización preferida de esta modificación del invento supone la incorporación a dicho procedimiento combinado simplificado de operaciones catalíticas de reforma de la nafta del tipo conocido como "platforming" en las cuales nafta virgen y/o nafta sometida a cracking procedentes de las di-

10 versas etapas del procedimiento combinado se ponen en contacto con un catalizador de platino a elevadas temperaturas de aproximadamente 430-550°C, altas presiones de 28-70 Kgs/cm² manométricos y regímenes relativamente elevados de devolución de hidrógeno al ciclo de aproximadamente 85 a 340 m³/barril,

15 mantenidos devolviendo al ciclo hidrógeno producido en el proceso. En las condiciones especificadas, ocurren tres reacciones de importancia, a saber, deshidrogenación de los naftenos e los aromáticos correspondientes, hidro-cracking de hidrocarburos de elevado peso molecular a hidrocarburos

20 saturados de menor peso molecular e isomerización de naftas y de hidrocarburos de cadena recta. Además tiene lugar una deshidrociclización de los hidrocarburos de cadena recta directamente a aromáticos y una desulfurización que convierte virtualmente todo el azufre en hidrógeno sulfurado. Principal-

25 mente como resultado de la elevada presión parcial de hidrógeno, el catalizador conserva su actividad durante muchos meses sin regeneración.



198378

Otros procedimientos convencionales de hidroformación pueden incluirse en el proceso combinado. Por ejemplo, la nafta y/o la sometida a cracking pueden ponerse en contacto en presencia de hidrógeno extraño y/o de hidrógeno formado in situ con catalizadores bien conocidos tales como los óxidos de molibdeno, aluminio, vanadio y tungsteno, con o sin sílice, soportados sobre alumina, o molibdato de cobalto como tal u óxido de molibdeno soportado sobre aluminio de cinc, etc. a temperaturas de unos 430-550°C, presiones de unos 3,5-70 Kgs/cm² manométricas y regímenes de devolución de gas al ciclo de unos 28-84 m³/barril de un gas de devolución al ciclo que contiene aproximadamente 80% de H₂. La regeneración continua o intermitente del catalizador puede emplearse, si es preciso, para eliminar depósitos carbonáceos por combustión controlada con aire en mezcla con gas de combustión devuelto al ciclo procedente del proceso de regeneración. Las temperaturas de regeneración están limitadas por lo general a 550-650°C, a cualquier presión conveniente. El platforming u otro tratamiento convencional de hidroformación puede efectuarse en capa fija, capa móvil, o en una operación del tipo "fluido" o suspensión, todo ello en una forma conocida en sí misma.

De acuerdo con otra realización del invento, cuando se incorporan tales procedimientos catalíticos de hidroformación en un proceso combinado del tipo antes especificado, el hidrógeno que queda disponible en la

198378



operación de hidroformación se usa para elevar la calidad de fracciones sometidas a cracking retiradas del fraccionador-rectificador combinados por un tratamiento de mejora que implica hidrogenación. Por ejemplo, cualquier porción deseada del material de gas oil de devolución al ciclo puede tratarse con hidrógeno separado del efluente del reformador o con el efluente total del reformador. El tratamiento con hidrógeno puede realizarse en condiciones que no suponen cracking y que incluyen temperaturas de aproximadamente 260-480°C, y presiones de unos 52-281/Kgs/cm² manométricos en presencia de catalizadores convencionales de hidrogenación, tales como los óxidos o los sulfuros de los metales pesados de los grupos V, VI y VIII. Tal hidrogenación mejora la calidad del material de devolución al ciclo como material de cracking catalíticos hidrogenando los constituyentes formadores de coque tales como los aromáticos policíclicos, antes del cracking.

El hidrógeno procedente de la operación de hidroformación puede usarse también para elevar la calidad del producto de gas oil ligero sometido a cracking dentro de las gamas de ebullición de los aceites de calentamiento o Diesel. Para este fin el tipo de producto de aceite mencionado puede ser hidrogenado sobre los catalizadores de los grupos V, VI y VIII que se acaban de mencionar ya en condiciones, en esencia, de desulfuración, tales como temperaturas de unos 260-430°C, y presiones de aproximadamente 7-35 Kgs/cm² manométricos, ya en condiciones, en esencia,

198378



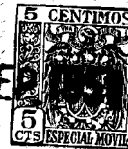
de hidrogenación, similares a las descritas con referencia a la hidrogenación del material de gas oil de devolución al ciclo. Mejor que usar hidrógeno separado, el efluente total del hidroformador puede emplearse para elevar la calidad del gas oil ligero producido sometido a cracking como se verá
5 más claramente por lo que sigue.

La nafta reformada puede mezclarse con las fracciones de nafta recuperadas del fraccionador-rectificador, con preferencia, una vez que las últimas han sido sometidas a tratamientos convencionales de acabado, tales como el
10 lavado con cáustico y/o procedimientos adecuados de suavización, conocidos en la técnica. La nafta reformada misma es de una calidad y una pureza tan buenas como para no requerir un acabado ulterior de esta naturaleza.

15 Aunque estos tipos de operaciones puedan requerir medios especiales de separación de gas y de líquido, y/o de fraccionamiento, además del fraccionador-rectificador combinado, el costo de instalación aumentado resultante queda compensado, al menos en parte, por la calidad mejorada
20 de la mezcla final de combustible para motores. Además, el equipo acabador de la nafta puede ser de tamaño considerablemente reducido con lo cual se garantizan apreciables economías en los gastos de instalación.

De acuerdo con otra realización de esta modificación del invento, el efluente total de la operación
25 de hidroformación catalítica de la nafta que incluye todo el hidrógeno presente en esta operación se usa sin enfria-

198378



miento intermedio para rectificar al menos una parte del crudo reducido antes de su entrada en el fraccionador-rectificador combinado en una operación de rectificación separada que opera sustancialmente a la presión de la operación de hidroformación. Suponiendo una temperatura del crudo reducido recuperado del destilador del crudo de aproximadamente 320-400°C, y una temperatura de unos 430-550°C, del efluente del hidroformador, esta rectificación preliminar puede tener lugar sobre una gama de temperatura de aproximadamente 340-430°C, a una presión de aproximadamente 7-70 Kgs/cm² manométricos. En estas condiciones, una proporción importante de los constituyentes de gas oil y más ligeros del crudo reducido, de, por ejemplo, 5 a 50%, pasará por arriba con el hidroformado y el hidrógeno. Luego, el hidrógeno puede separarse de las cabezas normalmente líquidas y devolverse al ciclo a la operación de hidroformación después de un calentamiento adecuado. El hidroformado que contiene las partes separadas del crudo reducido puede hacerse pasar a la sección de fraccionamiento del fraccionador-rectificador combinado o fraccionarse en una torre separada para producir gas oil a usar como material de cracking catalítico y producto hidroformado que puede mezclarse con la nafta terminada procedente del fraccionador-rectificador combinado, como antes se ha descrito. El crudo reducido previamente rectificado se hace pasar a la sección separadora del fraccionador-separador combinado para ser despojado todavía en ella con los vapores efluentes de otras operacio-



198378

nes del proceso.

En todas las realizaciones que se han descrito arriba, el hidrógeno en exceso que queda disponible en la operación de hidroformación por encima de los requisitos de devolución al ciclo de esta operación, puede hacerse pasar a la sección separadora del fraccionador-separador combinado para ayudar en ella a rectificar el crudo reducido. La nafta a hidroformar puede ser nafta pesada virgen sola, o nafta pesada retirada del fraccionador-rectificador combinado y que contiene tanto nafta virgen como nafta de cracking o cualquier mezcla adecuada de dichas naftas pesadas. Puede ser deseable hacer que quede disponible toda la nafta virgen para rectificar el crudo reducido en el fraccionador-rectificador combinado. En este caso, una corriente combinada de nafta virgen ligera y pesada puede hacerse pasar directamente a la sección rectificadora del fraccionador-rectificador y solo una fracción de nafta pesada procedente del fraccionador-rectificador puede someterse a hidroformación catalítica como antes se ha descrito.

Habiendo expuesto su naturaleza y objetos generales el invento se comprenderá mejor por la descripción más detallada que sigue y que hace referencia al dibujo anejo, en el cual:

La figura 1 es una representación diagramática de una forma de aparato para llevar a cabo el tratamiento y que incluye un reactor y un regenerador convenientes para el cracking catalítico de hidrocarburos.



198378

La figura 2es un proyecto alternativo que incorpora los mismos principios fundamentales.

Las figuras 3 y 3a muestran un diagrama esquemático de paso del procedimiento combinado de acuerdo con el invento; y

las figuras 4 y 4a muestran un diagrama esquemático de paso alterado de la forma modificada del proceso combinado que incluye las operaciones de hidroformación de la nafta.

La figura 5 muestra una forma alternativa de operación de hidroformación con mayor detalle; y

La figura 6 muestra una modificación de la disposición representada en las figuras 3, 3a, 4 y 4a.

En las figuras 3 a 6, las partes similares se han indicado con los mismos números de referencia.

Con referencia, ahora, a la figura 1 de los dibujos, el sistema ilustrado incluye un recipiente de reacción, o reactor, 10, cilíndrico y dispuesto verticalmente que contiene un lecho fluidificado 11 de catalizador que tiene un nivel indicado en 12, en el cual los hidrocarburos introducidos por la tubería 13 son sometidos a cracking catalítico. Los gases o vapores de hidrocarburo que suben a través del lecho fluido 11 mantienen al lecho en un estado fluidificado denso y turbulento que tiene el aspecto de un líquido en ebullición. Un recipiente de regeneración, o regenerador, 14, separado dispueste aproximadamente al mismo nivel que el reactor 10 con-

198378



tiene un lecho fluidificado 15 similar de catalizador que tiene un nivel indicado en 16, que está sufriendo regeneración para quemar los depósitos carbonáceos formados durante la reacción de cracking. El gas de regeneración es un gas oxidante, con preferencia, aire, que sube a través del lecho 15, de modo que lo mantenga en el estado fluidificado denso y turbulento.

El catalizador empleado para este proceso puede ser un catalizador a base de sílice preparado por la activación ácida de arcillas bentoníticas o un catalizador sintético derivado de gel de sílice o de otras formas del ácido silícico. El catalizador puede ser del tipo de sílice-alúmina o de sílice-magnesia, con adiciones adecuadas de otros constituyentes activos tales como óxidos de circonio, óxido de boro, o similares. Este catalizador puede tener la forma de un polvo finamente dividido preparado por molienda o la de pequeñas esferas preparadas secando convenientemente en el caso de catalizadores sintéticos. El catalizador contiene con preferencia partículas que tienen una escala de tamaños que incluyen partículas situadas dentro de la gama desde 0 a unas 200 micras de diámetro. La presión superior dentro del reactor puede ser de aproximadamente 0,42 a 0,70 kgs/cm², según es determinada por la contrapresión del sistema de recuperación del producto (no representado), que es la caída de presión que deben vencer los vapores del producto. La presión en el regenerador puede ser de unos 0,42 a 1,05 Kgs/cm², y



95

198378

la relación entre la presión del reactor y la presión del regenerador es un control operativo importante, como se indica luego con mayor detalle. Tanto la presión del reactor como la presión en el regenerador pueden incrementarse considerablemente más allá de los valores que aquí se indican manteniendo la adecuada relación entre ellas y pueden ser de 7 Kgs/cm² o mayores.

El material de alimentación para el proceso de cracking catalítico puede ser un gas oil, una nafta, un destilado pesado, un crudo descabezado, un crudo entero u otras fracciones de aceite crudo, por separado o en combinación, o el procedimiento puede aplicarse a hidrocarburos líquidos o a mezclas de hidrocarburos derivados en parte de orígenes distintos del petróleo.

La temperatura de la reacción de cracking puede estar dentro de la gama de 370-600°C, siendo con preferencia de 460-510°C y la temperatura de la regeneración puede estar entre 480-650°C, siendo con preferencia 593-629°C. El sistema está destinado a operar en condiciones de equilibrio térmico, es decir, que la combustión de los depósitos carbonáceos formados sobre la superficie del catalizador durante la reacción de cracking proporciona calor suficiente para el regenerador y el reactor proporciona esta alimentación de calor para que la vaporización y el cracking se realicen al deseado valor de temperatura. La relación catalizador-aceite, requerida para mantener esta operación a equilibrio térmico, variará con las características del material de alimentación, la temperatura a la cual este

198378



material es precalentado por permutación indirecta de calentador con diversas corrientes de efluente procedentes de los procesos de cracking y regeneración y la temperatura de cracking deseada. Esta relación catalizador-aceite, puede
5 variar desde aproximadamente 5 a 1 hasta 30 a 1 partes en peso y puede ser de aproximadamente 10 a 1 en las condiciones preferidas.

El catalizador agotado es retirado del reactor 10 y baja como suspensión dispersa a través de un rectificador 17 que puede proveerse con obstáculos en forma de disco y buñuelo 18. Una tubería 19 suministra vapor u otro gas despojador al fondo del rectificador. El catalizador retirado del fondo del rectificador 17 pasa por una rama 20 de cierre de un codo de U al tubo vertical 22 de paso ascendente de conexión. El tubo vertical de paso ascendente 22 se extiende en la parte inferior del regenerador 14 y termina dentro de la parte superior del lecho fluido 15 del mismo por debajo del nivel 16 de este lecho. Se disponen unas derivaciones de aireación 21 en esta rama de cierre 20 del codo de la U que conecta el rectificador 17 con el tubo vertical de paso ascendente 22, para suministrar la cantidad mínima de vapor de agua u otro gas de aireación requerido para mantener la fluidez en la rama de cierre con la máxima densidad del catalizador. Un cono desviador invertido 23 puede disponerse en el lecho 15 a corta distancia por encima de la parte superior del tubo vertical 22 de paso ascendente para dar una distribución mejorada del catalizador que entra en el



1951

198378

lecho 15.

El nivel 16 del catalizador dentro del regenerador viene fijado por la extremidad superior abierta del tubo vertical 24 de extracción y de paso descendente, que se extiende hasta dentro del regenerador 14. El catalizador procedente del lecho fluido 15 rebosa dentro de la parte superior 25 de este tubo vertical 24 que tiene un diámetro mayor que su porción inferior para servir como pozo de extracción y que da una capacidad sobrante para acomodarse a las pequeñas fluctuaciones en la proporción a la cual rebosa el catalizador. La cantidad total del catalizador mantenido en el lecho fluido 15 es, así, virtualmente constante, para un catalizador dado, sometida a variaciones de menor cuantía resultantes de cambios en la densidad o en la distribución del tamaño de partículas del catalizador. Pueden hacerse unas ranuras verticales 26 en la parte superior del pozo de extracción 25 para dar un régimen más suave de retirada del catalizador y para permitir ligeras variaciones en el nivel 16 del catalizador sin grandes fluctuaciones en la proporción a la cual el catalizador rebosa dentro del pozo de extracción.

El catalizador que baja por el tubo vertical 24 y que pasa por la rama de cierre 27 del codo de la U es mantenido a una densidad fluida máxima con ayuda de la cantidad mínima de vapor o de otro gas de aireación introducido por las derivaciones de aireación 28. La rama de cierre 27, que opera para impedir cualquier tendencia a que



198378

los hidrocarburos inyectados por la tubería 13 retrocedan
el regenerador por la tubería 27, comprende aquella parte
del conducto que conecta al regenerador 14 con el reactor
10 y que queda por debajo del nivel de la tubería 13 de in-
5 ycción del aceite, incluyendo toda la parte inferior cur-
va de este conducto que queda entre la tubería 13 en la tube-
ría de paso ascendente y un punto arbitrario correspondiente,
29, en la tubería descendente 24. El punto o nivel 29 está
entre la porción descendente vertical recta 24 de este con-
10 ducto y la porción curva 27 de la rama de cierre, aproxima-
damente al mismo nivel que el punto en que la tubería 13 de in-
yección del aceite entra en la tubería 30 de transferencia
de paso ascendente. El catalizador que baja por el tubo ver-
tical 24 y la rama de cierre 27 pasa luego al reactor 10, por
15 medio de la tubería 30 de transferencia de paso ascendente,
que tiene un diámetro algo mayor que la tubería 27 y se une
a la tubería 27 al nivel de la tubería 13 de inyección del
aceite por encima del codo de la U que forma la rama de
cierre.

20 El gas oil u otro material de alimentación
hidrocarburado para el proceso de cracking, que puede estar
precalentado por permutación indirecta de calor con diver-
sas corrientes de productos o con el gas de regeneración
expulsado, en cualquier forma conveniente, es inyectado en
25 la tubería 30 por la tubería 13 en un punto situado justa-
mente encima del nivel en que la tubería 30 se une a la ra-
ma 27 de cierre del codo de la U. La mezcla de aceite y ca-

198378



7251

talizador formada por la inyección de hidrocarburo líquido precalentado por la tubería 13 avanza como suspensión diluída dispersa de catalizador de cracking de vapores de aceite, por la tubería 30, dentro del reactor 10. Los
5 aumentos muy grandes en el volumen del gas causados por la vaporización y expansión del aceite en esta tubería dan a la suspensión resultante una gran velocidad y una densidad pequeña. La gran velocidad de la suspensión de catalizador en aceite en la tubería 30 disminuye bruscamente al
10 aumentar el diámetro del recipiente, donde esta tubería de transferencia se vacía en el reactor 10. Así, la densidad en la tubería de transferencia 30 puede tener un valor situado dentro del límite de 32-160 Kgs/m³ en condiciones en que la densidad del catalizador dentro del lecho 11 y
15 el rectificador 17 puede ser de aproximadamente 320-560 Kgs/m³ y la densidad en el tubo vertical 24 y las patas de cierre 20 y 27 puede ser de aproximadamente 560-720 Kgs/m³.

La línea de transferencia 30 atraviesa la
20 pared lateral del reactor 10 cerca de la parte superior de la sección rectificadora 17 y termina dentro del reactor en un cono distribuidor invertido 31. La suspensión diluída de catalizador en aceite de la tubería 30 es introducida en el fondo del lecho fluido 11 a través de la
25 rejilla perforada 32 dispuesta horizontalmente en la parte superior del cono distribuidor 31. Un cono desviador invertido 33 puede disponerse dentro del cono distribui-



198378

5 dor 31 y debajo de la rejilla 32 para dar una distribución mejorada de catalizador y vapores de hidrocarburo a través de la superficie inferior de la sección transversal del lecho fluido 11. La extremidad superior del cono distribuidor 31 tiene un diámetro menor que el diámetro interior del reactor 10 para dejar un espacio anular 34 a través del cual el catalizador puede bajar desde el reactor 10 a la parte superior del rectificador 17.

10 En esta disposición, el catalizador denso procedente del regenerador 14 que se encuentra en el tubo vertical 24 de paso descendente, con inclusión del pozo de extracción 25, funciona en la manera usual para formar una presión fluistática dentro del tubo vertical y la dirección del paso de catalizador desde el regenerador 14 al reactor 15 10 es mantenida por el equilibrio en la presión fluistática a través de la rama de cierre 27. La presión fluistática ejercida por el catalizador denso dentro del tubo vertical 24 excede a la ejercida por la suspensión de catalizador diluida de la tubería de transferencia 30 de paso ascendente, solamente en la pequeña caída de presión debida 20 a las pérdidas por fricción en la rama de cierre, que asciende a una fracción de algunas decenas de gramos por centímetro cuadrado. Esta pequeña caída de presión a través de la rama de cierre no puede adquirir un valor mayor, en un tubo 25 abierto, en ausencia de una barrera arbitraria de caída de presión, tal como las válvulas de compuerta usadas comúnmente en otros sistemas para controlar el régimen de paso



198378

del catalizador. En estas circunstancias cualquier catali-
 zador adicional que caiga dentro del pozo de extracción 25,
 desplaza sólido a la tubería de transferencia 30 determinan-
 do el aumento correspondiente en la circulación del catali-
 5 zador. Análogamente, la densidad de la suspensión densa de
 catalizador en el tubo vertical 22 de paso ascendente que
 lleva al regenerador 14 es variable dentro de límites bas-
 tante amplios que pueden ser 160-400 Kgs/m³, pero que en
 cualquier caso es considerablemente menor que la densidad
 10 en el reactor y en el rectificador, de modo que la presión
 fluistática ejercida sobre la corriente descendente de ca-
 talizador en el fondo del rectificador tiende a exceder a
 la presión fluistática sobre el catalizador que sube en el
 fondo del tubo vertical 22 de paso ascendente.

15 La densidad del catalizador en el tubo verti-
 cal 22 de paso ascendente es controlada inyectando aire des-
 de un ventilador 35 o inyectando vapor de agua u otro gas en
 proporción controlada a través de la tubería 36 que entra en
 la parte interior del tubo vertical 22, justamente encima del
 20 nivel en que el tubo vertical 22 se conecta a la rama de
 cierre 20. Un aumento en la proporción de aire alimentado
 por el ventilador 35 da así como resultado un incremento en
 la proporción de la circulación del catalizador entre los
 recipientes, debido a una disminución en la densidad de la
 25 columna de catalizador en el tubo vertical 22 de paso ascen-
 dente y una disminución en la contrapresión fluistática ejer-
 cida por ella. Cuando se usa aire como corriente de gas de



198378

control del régimen introducida por la tubería 36, el ventilador reforzador 35 puede aspirar de la tubería de aire principal 37 que suministra aire al regenerador 14 desde el ventilador 38.

5 La fuerza de impulsión para la circulación del catalizador entre los recipientes en este sistema es derivada del equilibrio de presión fluistática, como antes se ha indicado, porque la densidad de la mezcla de catalizador dentro del tubo vertical 24 de paso descendente
10 excede en esencia a la densidad en la tubería de transferencia 30, y la densidad de la mezcla de catalizador en el rectificador 17 y en el reactor 10 excede en esencia a la densidad en la tubería 22 de paso ascendente. Considerando este equilibrio con más exactitud, la presión total en el
15 lado del reactor de la rama de cierre 20, que resulta de la presión de gas en la parte superior del reactor 10 más la presión fluistática del catalizador del lecho 11 y del rectificador 17, puede hacerse que exceda a la contrapresión en la base del tubo vertical 22 de paso ascendente
20 sobre el lado del regenerador de la rama de cierre 20 que resulta de la presión del catalizador en el tubo vertical 22 de paso ascendente, más la pequeña presión debida a la parte del catalizador del lecho 15, por encima del punto en que la tubería 22 entra en el regenerador 14 y la
25 contrapresión del gas encima del lecho 15 del regenerador, determinando un flujo de catalizador que tiende a igualar la diferencia de presión así creada. Por otra parte, la

198378



presión de gas en la parte superior del regenerador más la presión del catalizador dentro del tubo vertical 24 de paso descendente ejercida sobre el lado del regenerador del cierre 27 del codo de la U, que varía con el nivel del catalizador dentro del pozo de extracción 25 y aumenta con el rebose de catalizador dentro del pozo de extracción, contrarresta la contrapresión de la suspensión de catalizador en aceite en la tubería de transferencia 30 más la presión fluistática del catalizador del lecho II y la contrapresión en la parte superior del reactor y la excede solamente en la pequeña diferencia en presión igual a la caída de presión por fricciones.

Las ramas 20 y 27 del cierre del codo de la U constituyen en esencia aquella parte de las tuberías de transferencia que conducen desde el reactor y el regenerador que queda por debajo del nivel de la tubería 36 de inyección de gas y la tubería 13 de inyección de aceite, respectivamente. Así, la rama de cierre 20 comprende toda la tubería en forma de U entre la tubería 36 para la introducción de la corriente de gas de control del régimen en el fondo del tubo vertical 22 de paso ascendente y el nivel arbitrario correspondiente 39 situado en la corriente descendente de catalizador por debajo del reactor 10 en un punto cercano al fondo del rectificador 17. La presión fluistática en estos dos puntos tiende a ser igualada por el comportamiento fluido de la suspensión de catalizador entre ellos. La porción de flujo ascendente de esta rama de cierre entre el fondo



198378

del codo 20 de la U y la tubería 36 de inyección de aire funciona como cierre positivo de presión que se opone a cualesquiera fuerzas que pudieran tender a hacer que el aire procedente del tubo vertical 22 de paso ascendente retrocediera al reactor 10 en contra de la dirección normal de paso. Este efecto de cierre existe porque la presión fluistática en el fondo del codo de la U es mayor que en el punto de inyección de aire en 36. La porción de flujo descendente de la rama de cierre 20 entre el nivel 39 y el fondo del codo de la U forma una carga de presión suficiente para contrarrestar la diferencia de presión que produce el efecto obturador en la porción de flujo ascendente de la rama de cierre 20, de modo que el efecto neto de la rama de cierre sobre la circulación del catalizador es el de un tubo sifónico. La posición del nivel 39 dentro del rectificador 17 está ligeramente por encima del nivel de la tubería 36 de inyección de aire, a causa de la caída de presión por fricción de la corriente de sólido fluidificado que pasa por la rama de cierre 20 y porque cualquier catalizador dentro de la porción inferior del rectificador 17 que pueda formar parte de la rama de paso descendente del codo de la U tiene una densidad de fluido algo menor que el máximo.

Análogamente, la rama de cierre 27, que se extiende desde aproximadamente el nivel de la tubería 13 de inyección de aceite al correspondiente punto o nivel arbitrario 29 en el tubo vertical 24, de paso descenden-



198378

te, cualquier tendencia a que los vapores de aceite en la tubería 30 de transferencia de paso ascendente se muevan en la dirección inversa hacia el regenerador 14, es contrarrestada por la carga de presión fluistática del catalizador contenido en la porción de paso ascendente de esta rama de cierre entre el nivel de la tubería de inyección 13 y el fondo del codo de la U. Así, no hay posibilidad ni de que la corriente de gas de regeneración principal inyectada por la tubería 37 ni la corriente de fluidificación inyectada en la tubería 36 aparezcan como burbujas de gas en el fondo de la rama descendente del codo 20 de la U que conduce hacia abajo desde el lado del reactor del sistema, sin vencer primero el cierre de presión positivo establecido en la rama de paso ascendente de este codo de la U. Las mismas consideraciones se aplican a los vapores de aceite de la tubería de transferencia 30 con relación al codo 27 de la U y al tubo vertical 24 que conduce hacia abajo desde el regenerador.

La carga de presión fluistática del catalizador contenido dentro de estos codos de U sirve así como cierre positivo contra la mezcla por retroceso de aceite procedente de la tubería 13 dentro del regenerador 14 o de aire procedente de la tubería 36 dentro del reactor 10. Este efecto obturador de estos codos de U, situados por debajo del punto de entrada de la tubería 13 de inyección de aceite y la tubería 36 para el gas de control del régimen, proporciona un factor de seguridad sobre y por encima



1 SE 6

198378

de la carga de presión y de la componente de velocidad del catalizador que baja en cada rama de cierre. Estos últimos factores son suficientes por sí mismos para mantener la circulación del catalizador en la dirección deseada en ausencia de fluctuaciones de presión dentro del sistema, pero no lo son bastante para impedir con certeza una inversión en esta dirección de paso debida a golpes normales de presión dentro del sistema. Como se ha indicado antes, la altura de las ramas de cierre requerida para conseguir este propósito debe ser suficiente para acomodarse a las fluctuaciones de presión que ocurren en el funcionamiento normal. En los proyectos convencionales de instalaciones para cracking catalítico, en que se emplean válvulas de compuerta para controlar el régimen de circulación del catalizador, se tropieza con cambios bruscos en la presión del orden de 0,14 a 0,21 Kgs/cm², particularmente en los elevadores de la fase diluida donde el catalizador que cae a través de la válvula de compuerta es recogido por el agente fluidificante para la etapa siguiente del ciclo operativo y subido al siguiente recipiente de contacto en forma de suspensión dispersa diluida. En el funcionamiento de tal sistema, la caída de presión a través de la válvula de compuerta nunca es menor de aproximadamente 0,21 Kgs/cm². De acuerdo con el presente invento, no se emplean válvulas de compuerta para controlar el régimen de circulación del catalizador y la caída de presión que se requiere para impedir la mezcla por retroceso de los gases procedentes de un reci-

1 SE



198378

5 piente de contacto al otro, viene dada por la rama de cierre del codo de la U por debajo del nivel de introducción de los dos gases de fluidificación. Así, por ejemplo, un catalizador fluidificado con una densidad de 608 Kgs/dm³ en condiciones de aireación mínima requerirá una altura de tubo vertical de aproximadamente 1,14 metros por 70 Kgs/cm² de caída de presión, y una altura de 4,50 metros en estos cierres de codo en U proporcionará una diferencia de presión de obturación de unos 0,28 Kgs/cm². Esto puede compararse con una caída total de presión de unos 0,14 a 0,56 Kgs/cm² a través de los lechos fluidos 11 y 15 en el reactor y en el regenerador, dependiendo de la altura de estos lechos fluidos y de la densidad de la suspensión de catalizador en ellos.

15 Una característica adicional de este invento es el hecho de que la corriente de la alimentación de aceite inyectada en la tubería 13 entra en la tubería de transferencia 30 en la misma dirección de paso que el catalizador de ella, de modo que no hay un cambio brusco en la dirección de paso del catalizador, ya en el punto de inyección de inyección de la alimentación de aceite, ya en el punto donde la corriente de catalizador entra en esta tubería de transferencia. Este flujo concurrende de aceite procedente de la tubería 13 y catalizador procedente de la tubería 27 a través de la tubería de transferencia 30 dentro del reactor, da una operación más suave con fluctuaciones de presión mucho menores en este pun-



SEP. 1951

198378

to que las observadas en el funcionamiento de un equipo convencional controlado por válvulas de compuerta. Análogamente, en la tubería 36 en la parte inferior del tubo vertical 22 de flujo ascendente, el paso de catalizador y el paso de gas introducidos es colineal, de modo que se reduzcan al mínimo las fluctuaciones de presión que tienden a ocurrir debido a la formación de bolsas de catalizador mal dispersado en la tubería de transferencia, donde hay un cambio brusco en la dirección de flujo de sólido en el punto de inyección del gas. Las fluctuaciones de la presión en el tubo vertical 22 son también reducidas al mínimo manteniendo la columna de catalizador en él en forma de suspensión densa, más bien que de suspensión diluida. Cualesquiera bolsas de catalizador mal dispersado que persistan durante una cierta distancia dentro del trayecto de paso ascendente del sólido dentro de este tubo vertical causarían así solamente impulsos locales de menor cuantía en la presión, debidos a la diferencia de densidad, en lugar de los bruscos golpes de presión que pueden ocurrir cuando tal bolsa aparece en una tubería de transferencia de la fase diluida.

La alimentación principal de aire de combustión para el proceso de regeneración es introducida en el fondo del regenerador 14 por la tubería 37 procedente del ventilador 38 y por el quemador auxiliar 40. El quemador auxiliar 40 situado en el fondo del regenerador 14 se emplea para aportar calor al catalizador du-



198378

rante el período de comienzo del funcionamiento. Para este fin, la tubería 37 alimenta directamente al quemador 40, y se dispone durante el período de encendido una alimentación separada de combustible líquido o gaseoso, que no se ha representado. Durante el funcionamiento normal, no tiene lugar combustión en este quemador. Una caperuza hueca semiesférica 41 refractaria que protege la parte superior de la salida del quemador 40 protege también la rejilla metálica 42 de distribución del gas que soporta el lecho fluido 15 contra el calor radiante directo mientras está en uso el quemador. El estrecho intervalo 43 entre la caperuza 41 y la parte superior sobresaliente del quemador 40 proporciona una trampa para los vapores y da también a la corriente de gas en este punto una gran velocidad que ayuda a impedir que cualquier catalizador de dentro del cono inferior del regenerador debajo de la rejilla 42 caiga dentro del quemador.

El diseño de la rejilla 42 que soporta el lecho fluido 15 es tal, con preferencia, que haya una caída de presión suficiente a través de esta rejilla para impedir el reflujó del catalizador a través de sus aberturas, con el resultado de que el cono en el fondo del regenerador 14 debajo de la rejilla 42 marcha de ordinario exento de catalizador a regímenes normales de alimentación de aire a través del ventilador 38. El tubo vertical 22 de paso ascendente se representa como penetrando dentro del lecho fluido 15 a un nivel por encima de la rejilla 42, lo cual añade la diferencia de presión fluistática del catalizador

198378



dentro de esta porción del tubo vertical con relación a la del lecho fluido 15 a la fuerza impulsora para la circulación del catalizador, y disminuye así la elevación total del recipiente requerido. En otros casos, sin embargo, puede ser deseable que el tubo vertical 22 termine al nivel de la rejilla 42 o aun a un nivel inferior, tal como el punto donde entra en el fondo del recipiente, de regeneración, 14.

La presión superior dentro del reactor 10 por encima del lecho fluido 11 contenido en él puede ser de unos 0,63 Kgs/cm² como antes se ha indicado, según es determinada por la contrapresión en el sistema de recuperación del producto. Los vapores de producto que pasan por encima desde el lecho fluido 11 contienen partículas de catalizador arrastradas que son separadas de los vapores del producto por dos o tres fases de medios adecuados para separar gas y sólido, 44, tal como un separador ciclón, multición o similar, y devueltas desde los mismos a través de patas de inmersión que conducen de nuevo al lecho 11. Los vapores de producto son transportados después a través de la tubería 45 al sistema de recuperación del producto. Si se desea, las pequeñas cantidades de catalizador residual arrastrado recuperadas en el sistema de recuperación del producto como lodo de catalizador en aceite, pueden devolverse al sistema de cracking por medio de la tubería 13 de inyección de aceite o en cualquier otro punto adecuado.

La presión superior en el regenerador 14 por encima del lecho fluido 15 contenido en él puede ser de unos



198378

0,77 Kgs/cm² y es controlada por la válvula de estrangulación 46 situada en la tubería 47 de la chimenea del regenerador. Los gases de respiración procedentes de la regeneración pasan a la tubería 47 de la chimenea por medio de un separador de gas y sólido, 48, tal como un separador ciclón, multiplicación o similar, que puede estar dispuesto como sistema separador de dos o tres fases con patas de inmersión para devolver el catalizador así recuperado al lecho fluido 15.

El ajuste de la válvula 46 puede ser controlado por un controlador de la presión diferencial conectado adecuadamente con la parte superior del regenerador 14 y el reactor 10 de modo que se mantenga la deseada diferencia de presión entre la parte superior de estos recipientes. La diferencia de presión entre estos recipientes que forma parte del equilibrio de presión dentro del sistema se mantiene así a un valor constante. Aún cuando el presente ejemplo se describe en función de una presión superior del regenerador algo mayor que la presión superior del reactor, de modo que se consigan ciertas ventajas inherentes a la regeneración al nivel superior de presión, los mismos principios pueden aplicarse exactamente a una operación en la cual los dos recipientes estén a la misma presión superior o en la cual haya diferencias entre ellos en cualquier dirección. También queda dentro del marco de este invento el operar con uno de estos recipientes a un nivel mayor que el otro, con ajustes adecuados en las presiones superiores y en la longitud de los dos tubos verticales que conducen a y hacia abajo desde el reci-



198378

piante más alto.

Las principales variables de operación sobre las cuales se confía de ordinario para controlar la operación de este sistema, incluyen la alimentación de aire al tubo vertical 22 de paso ascendente, la cantidad total y la calidad del catalizador en el sistema, y la temperatura y la cantidad de aceite alimentado en la tubería de inyección 13. Para aprovechar plenamente la capacidad de regeneración disponible, es lo más económico hacer marchar el ventilador de aire principal 38 a velocidad constante, a capacidad, y hacer cualesquiera ajustes que se requieran en la sección de reactor para producir la cantidad de coque sobre el catalizador que mantenga el sistema en equilibrio térmico a la deseada temperatura de cracking y la máxima capacidad de combustión del coque. Es posible, sin embargo, hacer ajustes en la proporción a la cual el aire principal de combustión es suministrado desde el ventilador 38, si tal ajuste es garantizado en circunstancias especiales.

Aun cuando la cantidad total de catalizador retenida en el lecho fluido 15 dentro del regenerador 14 es sustancialmente constante debido al nivel fijo 16 en la parte superior del pozo de extracción 25, el catalizador dentro del pozo de extracción encuentra un nivel libre 50 algo por debajo del nivel 16 del lecho 15, dependiendo de la proporción de circulación del catalizador y las diferencias de presión establecidas en cualquier parte del sistema. La existencia de tal nivel libre permite considerables ajustes en la pro-



198378

porción de circulación sin deshaer el equilibrio de las presiones en el sistema, y las diferencias entre el nivel 50 y el nivel 16 es una medida de la fuerza de impulsión de reserva para la circulación del catalizador que permite
5 tales ajustes.

La retención del catalizador dentro del reactor es directamente controlada por la distribución total de catalizador dentro del sistema. Los cambios en la distribución del catalizador para producir un cambio en
10 el nivel del lecho fluido 11 dentro del reactor 10 pueden hacerse por la adición de catalizador complementario o por la extracción de catalizador agotado en cualquier punto conveniente, tal como en el tubo vertical 22 que conduce al regenerador. Una parte del catalizador retirado de este
15 modo puede desecharse para dejar espacio para el catalizador nuevo a añadir para mantener el nivel deseado de actividad en la corriente circulante total, o puede guardarse todo para nuevo uso.

La temperatura dentro del reactor 10 es controlada normalmente regulando el régimen de circulación
20 del catalizador por el sistema. A fin de conseguir esto, la proporción en la cual es suministrado aire al tubo vertical 22 por el ventilador reforzador 35 es controlada por un indicador de temperatura 51 dispuesto en un punto conveniente del lecho 11. En el caso de que la temperatura
25 del reactor así determinada tendiera a caer por debajo del valor deseado, este mecanismo está dispuesto de modo que

198378



aumenta la alimentación de aire al tubo vertical 22, disminuyendo la densidad de la suspensión del catalizador en él y aumentando el régimen de circulación del catalizador. Con un régimen más elevado de circulación del catalizador, más catalizador caliente por unidad de tiempo rebosa dentro del pozo 25 desde el regenerador 14 y es llevado al reactor 10, aumentando la temperatura del reactor y la severidad del cracking para una proporción dada de alimentación de aceite, de modo que deposita coque adicional sobre el catalizador y da una mayor proporción de producción de calor cuando este coque es quemado desde el catalizador en el regenerador 14. Por otra parte, una temperatura demasiado alta en el reactor actuará mediante el mismo mecanismo para causar una disminución en la alimentación de aire al tubo vertical 22, dando como resultado una disminución en la proporción de circulación del catalizador, menos aportación de calor al reactor y menos coque producido por unidad de tiempo. La cantidad de aceite alimentado por la tubería 13 y la temperatura a la cual este material de alimentación es precalentado antes de inyectarlo en la corriente de catalizador puede ajustarse también para controlar la temperatura del reactor. Este precalentamiento del aceite puede variar desde aproximadamente la temperatura atmosférica hasta 400°C, o más y está ordinariamente dentro de la gama de unos 200 a 345°C. La severidad del cracking, que determina la distribución de los productos y la calidad de los mismos, es un factor de todas estas variables, incluyendo el régimen de



198378

ascendentes del codo de la U, 20, justamente por debajo de donde la tubería 26 de inyección del aire entra en el tubo vertical ascendente 22. En ambos casos, el dispositivo de control mide la caída de presión a través del venturi y de la válvula y el venturi y la válvula pueden combinarse en una sola unidad si se desea.

Como factor de seguridad adicional, pueden montarse dispositivos de control del régimen de paso, que no se han representado, en la tubería 13 de alimentación del aceite y en las tuberías 36 y 37 de alimentación del aire, con tuberías de aireación de emergencia para conectar automáticamente una alimentación de vapor de agua o de otro gas inerte en estos puntos en el caso de que la alimentación de aceite o la de aire desciendan en régimen por debajo del valor mínimo seguro para mantener la fluidez o en el caso de que las válvulas 54 y 55 se cierren debido a una inversión en el funcionamiento normal, tal como una disminución drástica en el régimen de paso del catalizador. Este detalle es particularmente importante en el punto de inyección del aceite, ya que la pérdida en velocidad del gas en este punto puede dar como resultado la formación de una suspensión de fase densa en la tubería de transferencia 30 con una severa lentitud y alguna tendencia a atascar la tubería de transferencia con un lodo pesado de aceite y catalizador. También pueden disponerse válvulas adecuadas de retención, que no se han representado, en las diversas tuberías de inyección de aire y vapor de agua, para impedir cualquier tendencia a que el catalizador fluidificado entre en estas tuberías

198378

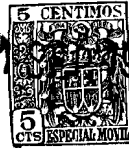


en el caso de fallar la presión en la tubería.

La figura 2 muestra otra realización de este invento que emplea los mismos principios de diferencias de presión que controlan la densidad del catalizador para dar una circulación del catalizador y ramas de cierre de codo de U para impedir la mezcla por retroceso de los gases, sin el uso de rejillas para soportar los lechos fluidos de catalizador en el reactor y en el regenerador.

El equipo representado en este dibujo incluye un reactor 60 y un regenerador 61 conectados por tuberías de transferencia que incluyen ramas de cierre 62 y 63, situadas a un nivel inferior al fondo del reactor y el regenerador. El reactor 60 contiene un lecho fluido 64 de catalizador que tiene un nivel indicado en 65. El material de alimentación hidrocarburado para el proceso de cracking catalítico es inyectado por la tubería 66 dentro de la tubería 67 que conduce al fondo del reactor.

El reactor 60 que tiene una pared lateral cilíndrica y un fondo cónico, está provisto de un espacio de separación anular dispuesto dentro del reactor y un separador extendido dispuesto debajo de él. Una falsa envolvente 68 que tiene una sección superior cilíndrica y una sección inferior cónica va suspendida simétricamente dentro del reactor, separada de la pared lateral y del fondo de modo que se forme un espacio separador anular 69. La tubería de transferencia 67 que sirve como admisión para catalizador y aceite en el reactor pasa por el fondo de la sección cónica de la



198378

envolvente 68 con un íntimo ajuste entre la tubería de transferencia y la envolvente pero sin formar necesariamente un cierre hermético, de modo que algo de catalizador pueda pasar en este punto 70 dentro del separador extendido 71 dispuesto bajo el reactor 60. La mayor parte del catalizador entra en el separador combinado anular y extendido por orificios 72 dispuestos en torno de la circunferencia de la sección cilíndrica de la envolvente 68. El espacio anular de separación debajo de los orificios 72 está provisto con preferencia de obstáculos 73, como lo está la sección extendida de separador 71. Se dispone, por la tubería 74, una fuente adecuada de vapor de agua u otro gas de separación en el fondo de la sección separadora.

En algunos casos puede resultar que el dispositivo anular de separación o el separador extendido, como se ha representado más arriba, pueden ser suficiente sin usar ambos dispositivos y está dentro del alcance del invento el emplear cualquier tipo de medio separador sin el otro. Si el separador anular ha de usarse sin el separador extendido puede disponerse un simple tubo vertical en lugar del separador 71 a conectar con la rama de cierre del codo de la U 52 por debajo del nivel del reactor 60.

El regenerador 61 contiene un lecho fluido 75 de catalizador que tiene un nivel como se indica en 76, que sufre regeneración por combustión para eliminar los depósitos carbonáceos formados durante el proceso de cracking. El nivel 76 es fijado por el rebese del catalizador desde



1951

198378

el lecho fluido 75 a la cubeta estacionaria de captación
77. El catalizador retirado así fluye por el tubo vertical
78 de paso descendente dentro de la rama de cierre 63 y
desde allí dentro del reactor por la tubería de transferen-
5 cia 67 que termina en un cono de distribución invertido. Se
dispone un cono desviador invertido 80 encima del punto de
entrada para cooperar con el cono distribuidor 79 a fin de
dar una distribución más uniforme de catalizador e hidrocar-
buro reactivo a través del área inferior del lecho fluido 64.

10 El tubo vertical 78 de extracción de catali-
zador, que se representa como tubo vertical exterior en el
dibujo puede, si se desea, extenderse verticalmente hacia
abajo a través del lecho fluido 75 y pasar por la parte infe-
rior del regenerador 61 en lugar de extenderse inmediatamen-
15 te a través de la pared lateral como un tubo vertical exterior.

El catalizador separado retirado del fondo de
la sección separadora pasa por la rama de cierre 62 dentro
del tubo vertical 82 de paso ascendente que se abre direc-
tamente en la parte inferior del lecho fluido 75 del rege-
nerador 61. Puede disponerse un cono desviador inverti-
do encima de la extremidad superior abierta del tubo ver-
20 tical 82 de paso ascendente para dar una distribución
más uniforme de la corriente de catalizador que entra en
este punto. El cono desviador 83, lo mismo que el cono
desviador 80, puede estar construido en forma de cono inver-
25 tido que tiene una pequeña abertura central y un diámetro
exterior algo mayor que el diámetro de la corriente de



- 18

198378

5 catalizador que incide sobre él. Tal construcción permite que una parte de la corriente de catalizador circule continuamente a través del cono, de manera que no haya espacio muerto encima de él, y desvía el resto circunferencialmente para dar una distribución mucho más uniforme de catalizador y gas a través de la superficie de sección transversal del recipiente que la que se obtiene dejando que la corriente pase directamente dentro del lecho fluido sin ninguna rejilla distribuidora u obstáculos de desviación.

10 El control primario sobre el régimen de circulación del catalizador en este equipo, como en el caso de la modificación antes descrita en relación con la figura 1, se obtiene controlando la densidad de la suspensión de catalizador en el tubo vertical 82 de paso ascendente que
15 conduce dentro del regenerador 61. Como en el ejemplo anterior, esto puede conseguirse suministrando cantidades variables de la alimentación de aire principal procedente del ventilador 84 al fondo del tubo vertical 82 de paso ascendente, por tuberías 85 de inyección de aire, mientras
20 que el resto de la alimentación del aire de regeneración es introducido en el regenerador por una tubería separada 86.

25 Los diversos tubos verticales y ramas de cierre de esta construcción funcionan en esencia de igual modo que los antes descritos en relación con la figura 1. La presión superior en el reactor 60 es determinada por la contrapresión en el sistema de recuperación del producto,



1951

198378

que no se ha representado, y los vapores del producto son
retirados desde la parte superior del reactor por la tube-
ría 88 después de pasar por un medio adecuado 89 de sepa-
ración del gas y el sólido para separar el catalizador
5 arrastrado y devolverlo por patas de inmersión adecuadas
dentro del lecho fluido 64. La diferencia de presión entre
el reactor 60 y el regenerador 61 si la hay, es mantenida
a un nivel deseado constante por un dispositivo sensible
a la presión conectado con la parte superior de ambos re-
10 cipientes y que controle la abertura de la válvula de es-
trangulación 90. La válvula 90 está situada en la tubería
91 de la chimenea que retira los gases de regeneración ago-
tados del regenerador 61 una vez que han pasado por el me-
dio separador 92 para el gas y el sólido para separar el
15 catalizador arrastrado. Un permutador térmico 93 puede es-
tar situado en la tubería 91 de la chimenea para precalen-
tar el material de alimentación hidrocarburado introducido
por la tubería 94 por permutación indirecta de calor con
los gases de combustión del regenerador. En determinadas
20 circunstancias puede ser deseable usar un permutador tér-
mico de doble placa tubular en este lugar, en lugar del
permutador simple representado diagramáticamente en el dibu-
jo. Tal permutador impide la mezcla de los fluidos de per-
mutación térmica en el caso de un fallo en el punto donde
25 los tubos pasan por la placa tubular de la cámara. Para
este fin, se dispone un estrecho espacio puesto en comuni-
cación con la atmósfera entre las dos placas tubulares

198378



separadas que soportan los tubos, sirviendo una placa para obturar el espacio de la cámara colectora, la otra para obturar el espacio del permutador.

5 Como control de seguridad de la operación, puede disponerse el indicador de paso 95 de venturi en la rama de cierre 62 del catalizador agotado para accionar un interruptor del ventilador 84 de aire principal y deter-
10 ner así el paso del aire en el caso de que el régimen de paso del catalizador cayera por debajo de un valor mínimo predeterminado. Un indicador similar 96 de venturi puede disponerse en la rama de cierre 63 del catalizador regenerado, para accionar la válvula 97 en la tubería de alimentación de aceite, 94, e interrumpir la alimentación del
15 aceite a la tubería de inyección 66 en el caso de que el paso del catalizador por la rama de cierre 63 cayera por debajo del mínimo predeterminado. El dispositivo de control 98 del régimen del aire, que determina la cantidad relativa de la alimentación de aire de regeneración introducida por la tubería 85 y 86 en la parte inferior y en la superior del tubo vertical 82 de paso ascendente, puede ser
20 accionado por un dispositivo de control de la temperatura colocado en el regenerador 61, como se ha representado, o en el reactor 60 como en el caso de la modificación descrita en la figura 1.

25 Se apreciará que pueden usarse en combinaciones diversos elementos incidentales de estos dos diseños: así, por ejemplo, el rectificador anular o el tubo vertical

198378



1951

5 exterior del catalizador regenerado de la figura 2 pueden usarse en lugar de los correspondientes elementos del diseño representado en la figura 2, y pueden resultar ventajas de una operación sin rejillas 32 y 42 de distribución y soporte en una forma similar a la descrita en relación con la figura 2.

10 Como ejemplo específico de diferencias de densidad y de presión adecuadas para operar un sistema de este tipo, una instalación de cracking catalítico diseñada de acuerdo con la figura 1 y que use un catalizador sintético de sílice y alúmina en forma de microsferas secadas por pulverización con una distribución de tamaños de: 7% de 0-20 micras, 15% de 20-40 micras, 66% de 40-80 micras y 12% con +80 micras, puede mostrar una presión superior en el reactor de 0,70 Kgs/cm², una densidad en el lecho del reactor de 448 Kgs/m³ para una altura normal del lecho de 7,5 metros, una densidad de catalizador de 15 512 Kgs/m³ para una altura de 4,80 metros a través de la sección 17 de rectificador, una presión de unos 1,26 Kgs/cm² al nivel de la entrada 19 del gas de separación, 20 y una densidad de 608 Kgs/m³ en la rama de cierre 20 así como en la rama de cierre 27 y el tubo vertical 24 de paso descendente; en estas condiciones, la presión superior en el regenerador puede ser de unos 0,77 Kgs/cm², 25 con una densidad de catalizador de 368 Kgs/m³ para una altura de 3,90 metros en el lecho fluido 15, dando una presión de 0,92 Kgs/cm² al nivel de la rejilla 42 y una

198378



presión de 1,14 Kgs/cm² al nivel de la tubería 36 de inyección de aire cuando la densidad de la suspensión en el tubo vertical 22 de paso ascendente es de unos 272 Kgs/m³ y la densidad de la suspensión diluida en la tubería de transferencia 30 es de unos 96 Kgs/m³. En estas condiciones, la caída de presión a través del lecho fluido 15 en el regenerador es de unos 0,14 Kgs/cm² y el nivel del catalizador, 50, dentro del pozo de extracción 25, es de unos 2,10 metros por debajo del nivel 16 del lecho 15. La altura de las ramas de cierre por debajo de la tubería 13 de inyección del aceite y de la tubería 36 de inyección de aire por encima de la parte inferior de los codos 27 y 20 de la U, respectivamente, es de unos 4,50 metros, lo cual es bastante para constituir una presión fluistática de cierre de unos 0,28 Kgs/cm² en cada una. Una altura de las ramas de cierre tan pequeña como de unos 2,25 metros para dar un efecto obturador a presión de 0,14 Kgs/cm² pudiera constituir un factor de seguridad suficiente en sistemas de este tipo donde las fluctuaciones de la presión sean muy bajas. En otros casos, pueden usarse ramas de cierre correspondientemente más largas para dar margen a mayores fluctuaciones de la presión, especialmente en operaciones realizadas a mayores presiones en los recipientes o con mayores diferencias entre las presiones de operación en los dos recipientes.

En virtud de las ramas de cierre del codo de U, descritas, ambos diseños son adecuados para su uso

198378



5 en instalaciones de cracking catalítico que operen a velocidades superficiales de gas considerablemente mayores que las usadas en la actual práctica comercial. Los datos especificados representados en el ejemplo anterior son adecuados para operar en la gama de velocidades preferida de unos 0,75 a 0,90 metros/segundo, tanto en el reactor como en el regenerador. Este proceso operará igualmente a velocidades menores, tan baja como la velocidad de aireación mínima del catalizador, que puede estar dentro de la

10 gama desde aproximadamente 0,03 a 0,15 metros/segundo, y pueden emplearse velocidades mayores hasta unos 1,80 a 2,40 metros/segundo, lo cual está considerablemente por encima de la velocidad de caída libre de las partículas de catalizador empleadas.

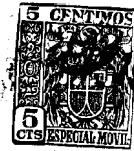
15 Aun cuando este procedimiento ha sido descrito en función de un catalizador específico de sílice y alúmina, pueden ser igualmente convenientes otros catalizadores de cracking. En general, las cifras dadas en esta Memoria se refieren a una operación con catalizadores de cracking ordinario. Con catalizadores o sólidos

20 que tengan una densidad mucho mayor o menor, las densidades y velocidades dadas variarán, pero se aplicarán los mismos principios o control de la presión hidrostática. Las temperaturas, regímenes de alimentación y severidad

25 del cracking empleados no forman parte de este invento, y no significan límite para el mismo.

Aunque en la anterior discusión se ha dado

198378



a modo de ejemplo, la aplicación específica de este invento a sistemas para cracking catalítico de hidrocarburos, se comprenderá que los mismos principios básicos pueden emplearse con ventaja en una variedad de otras aplicaciones.

5 Así, el invento es apto para la hidroformación de naftas, y pueden encontrarse otros usos importantes en el campo de la conversión catalítica de gases o materiales vaporizados, siempre que sea necesario regenerar un catalizador

10 sólido finamente dividido a intervalos frecuentes por oxidación, reducción, sulfuración u otro tratamiento especial después de que ha sido agotado durante el periodo de conversión. Un ejemplo de los muchos procedimientos no

15 catalíticos en los cuales puede usarse tal sistema es en el cracking térmico de materiales carbonáceos pesados tales como crudo reducido, usando una corriente de devolución al ciclo de sólido inerte como portador del calor. Otro ejemplo reside en el tratamiento de una corriente de hidrocarburos sólidos o líquidos, mezclados, con adsorbentes sólidos de gel de sílice, carbón activo, u otros adecuados,

20 para la separación y recuperación de un constituyente deseado de tal mezcla por adsorción selectiva. Otro ejemplo está en la destilación de aceite de esquisto bituminosos, donde el esquisto agotado puede testarse en una corriente de gas oxidante en un recipiente separado y devolverse al

25 ciclo al recipiente de destilación para proporcionar calor para la destilación de más aceite del esquisto nuevo introducido. Otros usos pueden suponer la carbonización

198378



de carbón, la tostación de minerales, la reducción de óxidos metálicos, la transferencia de calor entre corrientes fluidas por medio de sólidos.

5 Con referencia detallada ahora a las figuras 3, 3a, 4 y 4a del dibujo, en las cuales las partes similares se han indicado por los mismos números de referencia, el sistema ilustrado en ellas comprende esencialmente un destilador de crudo 110, un reformador de nafta o hidrore-
10 formador, representado esquemáticamente por el elemento 130, un fraccionador de producto 140, una etapa de cracking representada esquemáticamente por el elemento 150, y accesorios para la filtración de fuel oil 190. Las funciones y cooperación de estos elementos se explicará ahora usando como ejemplo la refinación de un crudo de peso específico
15 medio del tipo del crudo Arabian Qatar en una refinaria con una capacidad de unos 10.000 barriles de crudo por día. Debe entenderse, sin embargo, que el sistema puede usarse para la refinación de diferentes tipos de crudo a mayor o menor escala, en una forma en general análoga.

20 En la operación, el aceite crudo es enviado a bomba desde la tubería 101 por medio de una bomba 103 a través de la tubería 105 por permutadores térmicos 106 a un serpentín de caldeo situado en un horno 107 en el cual es calentado a una temperatura adecuada para vaporizar
25 una porción sustancial del aceite. El aceite así calentado se hace pasar por la tubería 109 a una porción inferior del destilador 110 en el que puede entrar a una temperatura

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

108378



de unos 400 a 430°C y a una presión de 2,80 a 4,90 Kgs/cm² manométricos. El destilador 110 puede estar provisto de una pluralidad de platos de barbotas horizontales 112 para mejorar el fraccionamiento de la alimentación en forma convencional. El reflujo puede conseguirse con ayuda de condensadores parciales 114 dispuestos dentro o fuera en la parte superior del destilador 110. Para los fines del presente ejemplo, el destilador 110 puede hacerse operar de modo que se produzcan tres corrientes de destilado y colas de destilación, como sigus:

Todos los constituyentes del crudo que hierven por debajo de unos 122°C son separados juntos como corriente de vapor de cabeza de nafta virgen ligera por la tubería 116 a una temperatura de unos 149 a 177°C. Esta corriente puede ascender a aproximadamente 20 a 25% del crudo cargado. Una corriente líquida de nafta pesada con una gama de ebullición de aproximadamente 122 a 210 o 260°C es separada por la tubería 118 desde una parte superior del destilador 110 en un punto situado por debajo de los condensadores 114. Como 20 a 25% del crudo cargado se recupera por la tubería 118. Una fracción de queroseno o de aceite diesel que hierve dentro de la escala de unos 210 a 370°C es retirada por la tubería 120 y asciende a aproximadamente 17-23% del crudo. El resto de la carga, que asciende a aproximadamente 40 a 50% y que consiste predominantemente en constituyentes que hierven por encima de 370 a 430°C, es retirada como crudo reducido por la



1951

198378

tubería 122 desde el fondo del destilador 110. La fracción de queroseno retirada por la tubería 120 es normalmente adecuada para los fines del queroseno o del aceite diesel sin ulterior tratamiento y puede llevarse directamente a almacenaje. Las otras fracciones pueden tratarse de acuerdo con el presente invento como se describirá en lo que sigue.

Los vapores de nafta virgen ligera de la tubería 116 pueden llevarse directamente a una parte inferior del fraccionador de producto 140. Si se desea, esta corriente de vapor puede precalentarse a unos 430-550°C, para conformarse a los requisitos térmicos del fraccionador 140. Esto puede hacerse derivando al menos una parte de los vapores de la tubería 116 a través del serpentín de calentamiento 117, separado o, como se representa en la figura 3, situado en la sección de convección 132 del horno reformador 130 operado como se describirá en lo que sigue.

La corriente de nafta pesada de la tubería 118 puede enviarse mediante la bomba 126 por la tubería 128 a una presión de unos 63 a 77 Kgs/cm² manométricos a una etapa de reforma térmica o de hidroformación catalítica. Esta etapa de reforma puede ser de cualquier diseño convencional, bien conocido en la técnica, y puede comprender un horno tubular convencional 130 diseñado para proporcionar un tiempo de permanencia para el aceite de unos 18 a 25 volúmenes de líquido por volumen de espacio de



198378

reacción por hora (v/v/h) a unos 550 - 600°C y a unos 70 Kgs/cm². En estas condiciones, el índice de octano de la nafta puede incrementarse desde aproximadamente 20 a 30 hasta aproximadamente 70 a 80 Research Octane Number sin cracking excesivo para los hidrocarburos normalmente gaseosos. Alternativamente, puede comprender una unidad hidroformadora, como se describirá luego con referencia a las figuras 4 y 4a. El efluente total del reformador 130 se hace pasar sustancialmente a la temperatura y presión de reforma por la tubería 134 provista de un dispositivo aliviador de la presión, tal como una válvula o venturi 136 en una parte inferior del fraccionador 140 en un punto cercano al punto de alimentación de la tubería 116. Como resultado de la liberación de la presión a la presión del fraccionador, de aproximadamente 0,35 a 1,05 Kgs/cm², la nafta es vaporizada virtualmente por completo cuando entra en la parte inferior del fraccionador 140.

El crudo reducido de la tubería 122 puede hacerse pasar directamente a la parte inferior del fraccionador 140, en esencia a la temperatura de su extracción del destilador 110. La tubería 122 alimenta el fraccionador 140 en un punto situado por encima de los puntos de alimentación de las tuberías 116 y 134. De este modo, los vapores suministrados por las tuberías 116 y 134 suben por el fraccionador 140 en contra del crudo reducido que desciende, para despojar a éste de los constituyentes vaporizables. Este efecto, y el funcionamiento del fraccio-



198378

nador 140 se describirán luego con mayor detalle.

En este momento se observará que una corriente lateral de hidrocarburos de la gama del gas oil, que asciende a aproximadamente 45 a 60% del crudo y que
5 hierven entre unos 320 y 550°C a 600°C, que es adecuada como material para el cracking catalítico, puede extraerse de una sección intermedia del fraccionador 140 a través de un sistema de reflujo de gas oil que comprende la bomba 143 y las tuberías 142, 144 y es llevada por la
10 tubería 146 a una fase de cracking catalítico 150. Esta fase de cracking se lleva a cabo con preferencia como se describió en relación con las figuras 1 y 2, pero puede usarse cualquier otro sistema convencional de cracking apto para convertir hidrocarburos de la gama del gas oil
15 en aceites de puntos de ebullición inferior, particularmente de la gama de los combustibles para motor. Puede emplearse operación continua o por cargas en lecho fijo, lecho móvil, sistemas "flúidos" o suspensoides. El calor requerido para el cracking puede suministrarse como precalentamiento de los materiales del proceso y/o como calor
20 sensible de catalizador exotérmicamente regenerado o en cualquier otra forma convencional. Pueden usarse catalizadores del tipo de arcilla o de gel, sintéticos o naturales modificados, tales como arcillas de montmorillonita
25 activadas, compuestos de sílice-alúmina, de sílice-magnesia y otros convencionales de cracking, a temperaturas de unos 430-550°C y a presiones desde aproximadamente la atmos-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

198378



férica a $1,75 \text{ Kgs/cm}^2$, todo ello en forma conocida en sí misma.

El effluente de hidrocarburos total de la fase de cracking 150 se hace pasar sustancialmente a la temperatura de cracking de, por ejemplo, unos 430 a 480°C , por la tubería 152 a la parte inferior del fraccionador 140, con preferencia en un punto intermedio entre los de alimentación del crudo reducido a un lado y de las naftas reformada y virgen del otro lado. Si la fase de cracking 150 se hace funcionar a temperatura elevada, la presión puede aliviarse por la válvula 152a a la presión en el fraccionador. En la mayoría de los casos, como 95 a 100% del material sometido a cracking entra en el fraccionador 140 en estado de vapor para aumentar la acción despojadora de los vapores suministrados por las tuberías 116 y 134, mientras que cualesquiera constituyentes no vaporizados del material sometido a cracking son, a su vez, sometidos a separación por los vapores introducidos por las tuberías 116 y 134.

Como se ha indicado en las figuras 3a y 4a, el fraccionador 140 comprende una sección separadora inferior, A, y una sección combinada superior B de fraccionamiento y absorción. Ambas secciones están provistas de medios adecuados para mejorar el contacto de contracorriente entre el líquido descendente y los vapores ascendentes. Con fines de separación, ha resultado ser de la máxima eficacia una disposición de platos en forma de discos y buñuelo y la misma se representa esquemáticamente

198378



te para la sección A por los elementos 141. La sección B se ilustra conteniendo una pluralidad de platos de barbotec 154 para aumentar la eficacia del proceso de fraccionamiento y absorción. Las secciones A y B pueden operar como sigue:

La sección separadora A recibe, además de las corrientes de vapor y líquido suministradas por las tuberías 116, 134, 152 y 122, una alimentación superior de líquido que comprende una fracción de gas oil separada de la parte inferior de la sección B por la tubería 142 y suministrada a la sección A por la tubería 144. Este gas oil es alimentado a la sección A para suministrar el control sobre el reflujo y la derivación de calor en dicha sección, con el fin de obtener el punto final deseado y limpieza en el gas oil. Todo el calor requerido para la separación y el fraccionamiento en el fraccionador 140 es suministrado, con preferencia, como calor sensible de las corrientes de hidrocarburo que entran en la sección A para mantener una temperatura de, por ejemplo, unos 440 a 443°C en la parte más inferior de la sección A. Los vapores que suben por la sección A despojan a la fracción de gas oil descendente, al crudo reducido y a los productos líquidos de cracking, de, virtualmente, todos sus constituyentes destilables y esta mezcla de vapores sigue, a una temperatura de unos 370-400°C, a la sección B de fraccionamiento y absorción para ser tratada como luego se describirá.

198378



El crudo reducido de la tubería 122 que puede contener tanto como 75% de gas oil adecuado para su alimentación a la unidad catalítica, es despojado en contracorriente y calentado por los vapores sometidos a cracking a, por ejemplo, unos 470°C y a 0,56 Kgs/cm² y luego por los vapores de nafta virgen a, por ejemplo, unos 430°C y por el reformado a unos 550°C. El efecto parcial de la presión de las otras corrientes y su contenido térmico son suficientes para hacer que los constituyentes de gas oil del crudo reducido se vaporicen y para suministrar el calor requerido. El efecto neto del proceso en la sección A es entonces (1) una corriente inferior de fuel oil no mezclado que asciende como a 10-15% aproximadamente del crudo y que contiene como 85-90% de crudo reducido tratado, como 8-9% de alquitrán del reformador y como 0,3% de aceite lodoso pesado de la operación catalítica, todos mezclados automáticamente de modo que puedan ser mezclados con aproximadamente 50% de material de mezcla de aceite diésel ligero para la corrección de la viscosidad del fuel oil; (2) vapores que contienen todos los productos del destilado a obtener del fraccionador 140 y que abandonan la sección A por encima a unos 420°C.

Un material pesado que contiene todos los constituyentes no destilables del crudo cargado y de las fracciones convertidas en las fases 130 y 150 se acumula a unos 438-443°C en la zona inferior de la sección A, de

198378



la cual puede retirarse por la tubería 147. Si se desea, la temperatura en el fondo de la sección A puede reducirse a, por ejemplo, unos 370°C devolviendo al ciclo cclas pesadas procedentes de la tubería 147 por medio de la bomba 149 a través del enfriador 153 y de la tubería 155. El enfriamiento brusco de las cclas puede ser deseable para impedir el cracking y la coquización de los productos líquidos pesados. El crudo reducido combinado que asciende a aproximadamente 12 a 18% del crudo puede recuperarse por la tubería 181 para seguir tratándolo como se verá en lo que sigue.

En las condiciones del presente ejemplo, como 1000 a 1500 mols/h de vapores de hidrocarburo quedarán disponibles para despojar en la sección A como de 100 a 200 mols/h de líquido. Esta relación favorable vapor-líquido da como resultado el realizar un efecto separador sustancialmente cuantitativo en la sección A. El número de obstáculos y las dimensiones de la sección A depende en gran medida del carácter del crudo cargado y de los productos pesados. Para los fines del presente ejemplo, esta sección puede tener aproximadamente 3,60 m. de diámetro y 9 m. de altura y está equipada con 7 juegos de dispositivos de contacto del tipo de disco y buñuelo.

Los vapores que suben a la sección B del fraccionador 140 son fraccionados con reflujo de gas oil por la tubería 144 y el enfriador 145. El gas oil puede ser retirado por la tubería 142 a unos 340-400°C y puede



198378

dividirse en tres corrientes a saber (1) reflujo por la tubería 144 como se ha descrito; (2) un producto líquido que asciende a un 2,5-3% del crudo para mezclar con aceite diesel pesado por la tubería 148 y el enfriador 161, a almacenaje; (3) como 50-55% del crudo del material de alimentación catalítico que es suministrado directamente a la sección de cracking por la bomba 143 por la tubería 146. Este gas oil contiene toda la fracción virgen de 320-565°C y todo el gas oil del ciclo, y por tanto, el gas oil es hecho pasar a extinción.

Pasando ahora a la sección B del fraccionador 140, se observará que en la mayoría de las operaciones de cracking catalítico convencionales y otras similares de refinación, los productos son fraccionados a bajas presiones para producir un destilado de baja presión y un gas. La corriente de gas contiene cantidades apreciables de constituyentes gasolínicos y, por consiguiente, es preciso comprimir, absorber y fraccionar de nuevo esta corriente para recuperar sus constituyentes gasolínicos. Esto puede evitarse combinando la absorción a baja presión y el fraccionamiento en la sección superior A del fraccionador 140. Para esta finalidad, una de las "circulaciones de bomba" normalmente usadas simplemente para la derivación de calor y devuelta a un punto cercano a su extracción, puede usarse como medio de absorción devolviéndola a un punto sustancialmente por encima de aquél del que es retirada.

El funcionamiento de la parte superior de la

198378



sección B se describirá brevemente en lo que sigue en cuanto contribuye a la ventaja esencial reivindicada por este invento, que reside en hacer pequeñas refinarias que puedan competir plenamente con las grandes.

5 Los vapores de producto que abandonan la sección de fraccionamiento de gas oil y que entran en la placa de extracción de aceite de calentamiento contienen aceite de calentamiento, nafta total y gas. En la sección inmediatamente encima de la tubería 156 de extracción del
10 aceite de calentamiento, estos vapores de producto que pueden estar a unos 268-271°C, son enfriados por contacto con aceite de calentamiento frío a unos 54°C que entra en la torre por la tubería 168. El aceite de calentamiento es condensado y cae junto con la parte enfriada que
15 entra por la tubería 168 y ambas son extraídas de la torre por la tubería 156. El aceite de calentamiento frío de la tubería 168 está saturado con análogos de C₅, C₄ y C₃ para formar un aceite graso. Las fracciones ligeras son despojadas por nafta y vapores de producto gaseoso
20 ascendentes, aumentando así la concentración de dichas fracciones en la zona de condensación de nafta y aumentando su absorción en la nafta.

El aceite de calentamiento es retirado por la tubería 156 a unos 250-260°C y su mayor parte es enfriada en el refrigerador 158 y devuelta a la parte superior de la sección B por la bomba 160 y la tubería 162 como aceite magro de absorbedor, siendo el resto separado

198378



en el separador 157 y retirado por la tubería 178 a mez-
cla y siendo los vapores de producto devueltos por la tu-
bería 159.

5 Los vapores de producto que entran en la
parte de la sección B que queda encima de la entrada de
la tubería 168 consisten así en las fracciones de nafta y
las fracciones de gas que normalmente se encuentran más
una cantidad anormal de C₄, C₅ y C₆ que fueron absorbidos
como anteriormente se ha explicado en la parte superior
10 de la sección B. Tales vapores y aceite de calentamiento
son fraccionados por reflujo devuelto por una bomba a tra-
vés de la tubería 176 y los vapores fraccionados pueden ser
separados de la torre a unos 0,35 Kgs/cm² y 102°C por la
tubería 166 y pueden ser comprimidos por un ventilador 169
15 de una sola etapa. La nafta con un exceso de fracciones
ligeras es condensada en el condensador 172, rectificada
del exceso de las fracciones ligeras en el separador 173 y,
salvo la parte devuelta como reflujo por la tubería 176,
enviada a almacenaje del producto final por la tubería 170.

20 Las fracciones gaseosa y ligera son conduci-
das de nuevo a la porción de absorbedor de la sección B por
la tubería 177, donde tiene lugar, como antes se ha des-
crito, la absorción en contracorriente de la deseada frac-
ción ligera por el aceite magro. El número de placas entre
25 las tuberías 166 y 162 es aumentado, con preferencia, en
unas 10 ó 15 sobre el de los diseños de fraccionadores nor-
males. Usando esta técnica es posible absorber en esencia

198378



5 todas las fracciones de C_5+ en el gas que entra en la parte superior del fraccionador 140. Además, puede absorberse tanto como 75% de los componentes C_4 . El gas que abandona la parte superior del fraccionador 140 por la tubería 164 es despojado así de sus componentes gasolínicos valiosos y puede llevarse directamente para su uso como combustible. Una fracción de nafta o de gasolina puede recuperarse por la tubería 166. Tal gasolina puede retirarse a temperaturas de unos 49-66°C a pesar de la baja presión empleada.

10 si el crudo es tal o la distribución de los productos lo exige así, es posible operar la sección A a presiones inferiores a la sección B, por ejemplo, 0,35 - 1,05 Kgs/cm² a fin de permitir la reducción del crudo a colas muy bajas, mientras que al mismo tiempo se obtienen elevadas recuperaciones de C_4 en la sección B manteniendo una presión

15 mayor.

La fracción gasolínica está sin contaminar con el medio de "circulación de bomba" como se ha descrito antes y es condensada en la torre por devolución a bomba de la nafta o en un condensador exterior, siendo devuelta parte de la nafta a la torre para su fraccionamiento. El número de placas que han de disponerse en la sección B depende del tipo de crudo cargado y de los productos deseados. Para los fines del presente ejemplo, pueden usarse 2

20 placas entre la entrada del crudo reducido y la retirada de gas oil, 4 entre el gas oil y el aceite de calentamiento, 5 para despojar las fracciones de gas del aceite de ca-

25



198378

lentamiento, 3 para los fraccionamientos de nafta-aceite de calentamiento, y 10-15 placas para la absorción de componentes ligeros en la parte superior de la sección B.

Como se ha indicado en el dibujo, los productos finales pueden recuperarse del fraccionador 140 como sigue. Gasolina de 200°C punto final, ascendiendo a aproximadamente 50-60% del crudo y con un índice de octano de aproximadamente 75 a 85, puede hacerse pasar por la tubería 170 a almacenaje. Como 20 a 30% de gasolina del crudo puede volverse a poner en circulación por la bomba 174 por la tubería 176 a la sección B para servir como reflujo. Puede recuperarse aceite de calentamiento final o diesel ligero por la tubería 178 en una proporción de 0,5 a 1% sobre el crudo. Como 2-3% del crudo de un material de aceite diesel pasado pueda obtenerse por la tubería 148.

Volviendo ahora a las colas combinadas del tipo de crudo reducido retiradas por la tubería 181 pueden, si se desea, mezclarse con gas oil o fracciones más ligeras suministradas por la tubería 183 para ajustar su viscosidad a fin de satisfacer los pliegos de condiciones. Las colas pueden enfriarse luego a unos 93-260°C en el enfriador 185 y hacerse pasar por la tubería 187 a dispositivos de filtración 190. Pueden usarse filtros de arena convencionales, filtros rotativos o cerámicos sinterizados porosos para separar del residuo combinado todas las partículas sólidas en suspensión o lodosas, tales como coque, catalizador arrastrado de la fase de cracking 150, etc. Los sólidos separados en los dispositivos de filtración 190 pueden desecharse por la tubería 192 o hacerse pasar a medios (no representados) de recuperación del catalizador. Se recupera por la



198378

SEP 1951

tubería 194 un residuo de la calidad del fuel oil. Una
operación de filtración combinada de esta forma de alqui-
trán sometido a cracking térmico, lodo catalítico y resi-
duo crudo, evita problemas de "compatibilidad" que se ori-
5 ginan en la mezcla convencional de materiales de este tipo
y permite la recuperación de un aceite combustible relati-
vamente pobre en sedimento.

El sistema representado en la figura 3 per-
mite diversas modificaciones. Como se ha señalado antes,
10 pueden incluirse una o más fases de visbreaking o coquización
de crudo reducido. Algunos de los efectos que pretenden
tales etapas de coquización pueden conseguirse operan-
do la porción inferior de la sección A del fraccionador 140
en condiciones de visbreaking, por ejemplo, a 470-505 °C.
15 En lugar, o además, de este tipo de operación, el crudo
reducido de la tubería 122 puede someterse a un tratamien-
to convencional de coquización o visbreaking térmico o
catalítico. El efluente total de tal etapa de coquización
con o sin el coque formado, puede hacerse pasar por la tu-
20 bería 122 a una parte superior de la sección separadora A
del fraccionador 140 para ser tratada en ella como antes se
ha descrito. Análogamente, parte o todas las colas de la
tubería 147, pueden someterse, por ejemplo, en la unidad
182 a visbreaking y/o a coquización para producir un resi-
25 duo pesado y coque a pasar desde un separador 184 por las
tuberías 186 y 181 a medios de filtración 190 y los mate-
riales más ligeros que pueden devolverse desde el separa-

198378



1951

dor 184 por la tubería 188 a una porción media de la sección A para ser sometidos allí a separación y fraccionamiento, como antes se ha descrito.

Puede emplearse reforma catalítica, más
5 bien que térmica, en la etapa de reforma 130 usando catalizadores convencionales tales como óxidos y sulfuros de los metales de los grupos V, VI u VIII, soportados con preferencia sobre un portador adecuado, temperaturas de
10 unos 452 a 600°C y presiones desde la atmosférica a unos 25 Kgs/cm manométricos en presencia o ausencia de hidrógeno extraño, todo ello en forma conocida en sí misma. Otros tratamientos de refinación, tales como tratamiento con bauxita, tratamiento con arcilla, etc., pueden seguir a la etapa de reforma 130, con tal de que la mayor parte
15 del efluente de hidrocarburo de tales fases sea suministrado al fraccionador 140, como se ha descrito antes.

Aun cuando puede usarse una variedad de sistemas de cracking catalítico como etapa de cracking
150, es particularmente adecuado el cracking catalítico
20 "fluido" que implica la producción continua de efluente sometido a cracking y la circulación continua de catalizador entre las etapas de cracking y regeneración descritas con referencia a las figuras 1 y 2.

Con referencia a las figuras 4 y 4a, la rea-
25 lización ilustrada es muy similar a la descrita antes y representada en las figuras 3 y 3a. El funcionamiento del

198378



sistema es el mismo que se describió en relación con las figuras 3 y 3a con la modificación de que la etapa de reforma catalítica o térmica 120 es sustituida por una unidad de hidroformación catalítica.

5 En el funcionamiento de esta unidad, la corriente de nafta pesada puede enviarse por la bomba 126 a través de la tubería 128 a una presión de unos 42 a 63 Kgs/cm² manométricos a una etapa 130 de hidroformación catalítica. Esta etapa de hidroformación puede ser de
10 cualquier diseño convencional bien conocido en la técnica y, con preferencia, es una adecuada para una operación de "plat - forming" u operación de hidroformación regenerativa del tipo antes especificado. Para el presente ejemplo, se hace referencia a una operación convencional de
15 reforma catalítica realizada a unos 430 a 550°C, presión de 3,50 a 70 Kgs/cm² manométricos, tiempo nominal de permanencia del aceite de aproximadamente 0,5 a 2,5 horas, calculado como aceite frío en contacto con catalizador, y regímenes de devolución de hidrógeno al ciclo de unos
20 14 a 196 m³/barril de aceite usando un catalizador tal como óxido de molibdeno soportado sobre alúmina, en operación de capa fija. Además de la nafta virgen suministrada a la etapa de hidroformación 130 por la tubería 128, una corriente de hidrocarburo de gama de ebullición similar
25 derivada de la sección de fraccionador de la torre 140 pueda ser alimentada a la etapa de hidroformación 130 por la tubería 129 en cualquier proporción deseada.

198378



En las condiciones especificadas el índice de octano de la nafta puede aumentarse desde aproximadamente 25 a 40 a aproximadamente 80 a 100 Research Octane Number sin cracking excesivo a hidrocarburos normalmente gaseosos y carbono. Una pluralidad de reactores de hidroformación puede disponerse alternando entre ciclos de aguas arriba y ciclos de regeneración, usándose gases oxidantes tales como aire, vapor de agua, gases de combustión o mezclas de los mismos en el ciclo de regeneración para eliminar carbono del catalizador, todo ello en forma conocida en sí misma. Desde luego, cualquier tipo de operación continua, tal como operación fluida, lecho móvil o suspensiones, puede usarse en el cual el catalizador es circulado continuamente entre los recipientes del reactor y el regenerador. Si se desea, puede suministrarse hidrógeno extraño a la etapa de hidroformación 130 por la tubería 131.

El efluente total del hidroformador 130 se hace pasar por la tubería 134 por medio del permutador térmico 117 a una torre estabilizadora 200, en la cual el hidrógeno y los hidrocarburos normalmente gaseosos, tales como hidrocarburos C_1 a C_3 son separados del hidroformado normalmente líquido, a temperaturas de unos 27°C a 49°C, y presiones de aproximadamente 7 a 70 Kgs/cm² manométricas.

Del estabilizador 200, por la tubería 202,

198378



se retiran gases que contienen como 40 a 90% de hidrógeno y que ascienden a unos 28 a 252 m³/por barril de la alimentación, y se hacen pasar por el reforzador de devolución al ciclo, 204 y al recalentador 206. Una cantidad correspondiente a unos 14 a 196 m³/barril de alimentación, puede hacerse pasar por la tubería 208 al hidroformador 130 en esencia a la temperatura y presión del último. El resto de los gases de la tubería 202 o cualquier porción deseada de los mismos puede hacerse pasar por la tubería 210 a través del ventilador 211 y las tuberías 212 y/o 214 a etapas de hidrogenación 216 y/o 218 que pueden usarse para mejorar las características de material de cracking de devolución al ciclo suministrado desde la torre 140 por la tubería 142 o para mejorar la calidad del producto de gas oil ligero recuperado de la torre 140 por la tubería 176 como se verá con más claridad en lo que sigue. Cualesquiera gases en exceso pueden retirarse por la tubería 203 y hacerse pasar por la tubería 203a a la porción inferior del fraccionador-separador 140, como agente adicional de separación o usarse como gases combustibles en el sistema. Cuando se opera de este modo, por ejemplo, el peso específico del gas oil de devolución al ciclo puede incrementarse en 2-15%, y el material puede hacerse tan desahable como lo es la alimentación virgen para el cracking catalítico.

El hidroformado separado en el estabilizador 200 es retirado por la tubería 220. Este material puede mezclarse sin ulterior tratamiento en el depósito 222

198378



con gasolina terminada recuperada de la torre 140, como luego se verá con más detalle. El hidroformado así recuperado puede ascender a aproximadamente 10 a 25% sobre el crudo.

5 Como se representa en la figura 4a, parte de la corriente lateral de hidrocarburos de gas oil separada del fraccionador por la bomba 143 y las tuberías 142 puede hacerse pasar por una etapa de hidrogenación 216.

10 Por ejemplo, todo el gas oil pesado que no ha de devolverse como reflujo al fraccionador 140 por la tubería 144 puede ser suministrado por la bomba 143 a la etapa de hidrogenación 216 e hidrogenado en ella con sulfuro de níquel y tungsteno como catalizador a una temperatura de unos 400 a 430°C, una presión de 175 a 210 Kgs/cm²
15 manométricos, un paso de líquido de aproximadamente 1 a 2 v/v/h y un régimen de alimentación de hidrógeno de aproximadamente 70 a 84 m³ por barril de aceite en operación en lecho fijo. En estas condiciones, como 28 a 34 m³ de hidrógeno por barril se consumen en la operación de hidrogenación.
20 El peso específico API del gas oil pesado de ciclo es aumentado en aproximadamente 10-12 unidades y todo el azufre, en esencia, es eliminado. El gas oil hidrogenado puede hacerse pasar luego por la tubería de paso 148 como se describió antes.

25 En la realización representada en las figuras 4 y 4a del dibujo, los productos finales pueden recuperarse desde la torre 140 en una forma ligeramente dife-

SEP



198378

rente a la representada en las figuras 3 y 3a, como sigue.

La gasolina de 200°C de punto final ascendiendo a aproximadamente 35 a 45% sobre el crudo y con un índice de octano de aproximadamente 80-90 Research puede hacerse pasar por

5 la tubería 170 a una etapa convencional de acabado 221 y luego al depósito 222 para ser mezclada en él con el hidroformado suministrado por la tubería 210. La gasolina puede hacerse circular de nuevo por la bomba 174 a través de la tubería 176 a la sección B, para servir como reflujo. Puede

10 recuperarse aceite final de calentamiento o aceite diesel por la tubería 178 en una proporción de aproximadamente 0,5-1% sobre el crudo. Como 2 - 3% sobre el crudo de un material de aceite diesel pesado puede obtener por la tubería 148. Una fracción de nafta algo más pasada que la de

15 la gasolina de la tubería 166 y con una gama de ebullición de, por ejemplo, 93 a 200°C, puede retirarse desde un punto intermedio entre el punto de extracción de la tubería 156 y el punto de alimentación de la tubería 168 para hacerse pasar por la tubería 129 al hidroformador 130, como

20 antes se ha descrito. La cantidad de nafta así retirada puede variar entre 0 y aproximadamente 45% sobre el crudo, dependiendo de la proporción de nafta virgen directamente suministrada al hidroformador 130 por la tubería 128.

Otra realización de esta modificación del

25 invento se representa en la figura 5 que, en gracia a la sencillez, muestra sólo aquellos elementos que difieren en diseño y/u operación de los de las figuras 4 y 4a, y



198378

además algunas de las tuberías de las figuras 4 y 4a para aclarar la forma en la cual el equipo ilustrado en figura 5 ha de combinarse con la unidad combinada descrita con referencia a las figuras 4 y 4a. En esencia, los elementos representados en la figura 5, están destinados a ocupar el puesto del hidroformador 130, el estabilizador 200 y los hidrogenadores 216 y 218 de las figuras 4 y 4a.

Con referencia detallada, ahora, a la figura 5, el sistema ilustrado en ella comprende esencialmente tres hidroformadores catalíticos 300, 302 y 304 conectados en serie, una etapa de hidrorefinación 320 y un estabilizador-fraccionador 330. La función de estos elementos en una unidad combinada del tipo ilustrado en las figuras 3, 3a, 4 y 4a, se describirá luego con referencia a una operación de "platforming" que tiene lugar en los hidroformadores 300, 302 y 304. Debe entenderse, sin embargo, que pueden realizarse otros tipos de hidroformación catalítica en este sistema en una forma virtualmente análoga.

En el funcionamiento, nafta con una gama de ebullición de aproximadamente 36-200°C puede hacerse pasar por la tubería 128 al hidroformador 300 a través del recalentador 307 a una temperatura de unos 480-548°C, a una presión de unos 3,50-70 Kgs/cm² y en una cantidad de, por ejemplo, 15 a 45% sobre el crudo. Esta nafta puede ser suministrada desde el destilador 110 del crudo a través de la tubería 118 y/o desde la torre 140 a través de la tubería 129 en cualquier proporción deseada, como se

198378



describió con referencia a las figuras 3, 3a, 4 y 4a. Una
cantidad de aproximadamente 14 a 196 m³/barril de hidró-
geno devuelto al ciclo es suministrada al hidroformador 300
desde la tubería 306 a presión de hidroformación y una tem-
5 peratura de unos 480-650°C. Los hidroformadores 300, 302 y
304 contienen un catalizador del grupo del platino, tal
como platino o paladio soportado sobre píldoras de alúmina
dispuesto con preferencia en capas fijas. La carga de nafta
e hidrógeno pasa en serie a través de los hidroformadores
10 300, 302 y 304 y es recalentada entre etapas en recalenta-
dores 308 y 310 para mantener temperaturas similares en las
tres fases. Las condiciones adecuadas de "platforming" a
mantener en los hidroformadores 300, 302 y 304 incluyen
temperaturas de aproximadamente 425-550°C, presiones totales
15 de aproximadamente 28-70 Kgs/cm² manométricas y regímenes
de devolución de hidrógeno al ciclo de unos 84 a 336 m³/ba-
rril. En estas condiciones, el índice de octano de la nafta
es mejorado en cualquier modo desde 30 a 60 puntos y el
azufre es eliminado casi por completo. El catalizador re-
20 tiene su actividad durante muchos meses después de lo cual
puede ser sustituido con catalizador nuevo o regenerado, no
requiriéndose una regeneración continua o periódica fre-
cuente.

El efluente total de las etapas de hidrofor-
25 mación o "platforming" pasa por la tubería 312 a la etapa
de hidrorrefinación 320. Simultáneamente, la etapa de hidro-
refinación 320 recibe por la tubería 119 toda o cualquier

198378



1 SEP. 1983

parte deseada de la fracción de producto de la gama de gas oil ligero recuperada de la torre 140 con anterioridad a la hidrogenación en el hidrogenador 216. La carga combinada es tratada en la etapa de hidrorrefinación 320 con un catalizador de hidrorrefinación, tales como óxidos o sulfuros de los metales del grupo V, VI u VIII, a temperaturas de unos 260-430°C, presiones de unos 3,50-70 Kgs/cm² manométricas y pasos de aproximadamente 0,5 a 5 v/v/h. En estas condiciones tiene lugar una conversión virtualmente completa de los constituyentes indeseables de la fracción de gas oil ligero, tales como compuestos de azufre, etc., por hidrogenación directa o transferencia de hidrógeno desde el platformado, sin afectar de modo apreciable a la calidad del platformado. Como resultado de la elevada presión parcial de hidrógeno, la desactivación del catalizador por deposición de carbono es relativamente lenta, eliminando el requisito de una regeneración continua o periódica frecuente. La operación en capa fija, por consiguiente, es adecuada para la etapa de hidrorrefinación 320. Sin embargo, puede emplearse, si se desea, cualquier sistema de regeneración convencional, continuo o periódico, que suponga operación en capa fluida o móvil.

El efluente de la etapa de hidrorrefinación 320 se hace pasar por la tubería 322 a una sección intermedia del estabilizador-fraccionador convencional 330. Esta torre es operada de modo que se pueda recuperar una



1951

198378

fracción de ceras de gran calidad de aceite de calentamiento o diesel de gran calidad, y hacerse pasar a los depósitos por la tubería 332, platformado con un punto de ebullición final de unos 200°C puede hacerse pasar por la tubería 334 al depósito de mezcla 122 y gases que contienen como un 80 a 95% de hidrógeno y que ascienden a unos 140 a 336 m³ por barril se recuperan por encima de la tubería 336. Como 14 a 42 m³ por barril del gas de la tubería 336 pueden expulsarse como sobrante. El resto es devuelto al ciclo por medio de un ventilador 340 de devolución al ciclo a través de las tuberías 338 y 342 y el recalentador 344 a la tubería 306 y el hidroformador 300.

Mejor que suministrar simplemente el producto de la fracción de gas oil ligero de la tubería 119 a la etapa de hidrorefinación 320, cualquier porción desahada del material de devolución al ciclo desde la tubería 146 puede usarse para este fin. En este caso, la fracción de gas oil recuperada por la tubería 332 puede devolverse en todo o en parte a la tubería 146 para servir como material de devolución al ciclo de calidad mejorada para la etapa de cracking 150.

En todos los demás aspectos, el funcionamiento de toda la unidad combinada puede ser en esencia como se ha descrito con referencia a las figuras 1 y la, incluyendo la operación del destilador 110 del crudo, torre 140, etapa de cracking 150, etapa de coquización 182, etc.

198378

ta del destilador 110, que asciende a aproximadamente 15 a 20% sobre el crudo, se hace pasar a la tubería 128 y a la etapa de hidroformación 130. Esta última puede hacerse operar en esencia como se ha descrito para la etapa 130 y los hidroformadores 300, 302 y 304, con referencia a las figuras 3 y 5, añadiéndose hidrógeno de devolución al ciclo por las tuberías 406 como se verá con más claridad en lo que sigue.

El efluente total de la etapa de hidroformación 130 se hace pasar en esencia a la temperatura y presión de la etapa 130, por ejemplo, a unos 420-550°C, y a unos 49-56 Kgs/cm² manométricos, a través de la tubería 432 a una porción inferior del separador de alta presión 435. Este separador que puede ser de diseño convencional, con una sección inferior C de discos y anillos, y una sección superior D de bandejas de barboteo, se mantiene en esencia a la presión de la etapa de reforma 130.

El crudo reducido de la tubería 122 se hace pasar por la bomba 437 por la tubería 439 a la presión del separador 435 a la parte superior de la sección C del separador 435 que está diseñada de modo que la temperatura varie desde unos 320 a 430°C en el fondo a unos 260 a 400°C en la parte superior del separador 435. En estas condiciones, el crudo reducido suministrado por la tubería 439 es despojado de su gas oil y constituyentes de punto de ebullición más bajo en una magnitud de aproximadamente 5-35% sobre el crudo reducido, dependiendo del tipo de crudo de que se trata. El crudo reducido despojado que asciende



1951

198378

ahora a aproximadamente 25 a 45% del crudo, es retirado por la tubería 441 provista de la válvula 443 de alivio de la presión y hecho pasar a una porción superior de la sección A de la torre 140, para seguir siendo despojado en ella por vapores sometidos a cracking suministrados por la tubería 152 desde la etapa de cracking 150, en esencia como se ha descrito con referencia a las figuras 3 a 4a.

Una cabeza combinada que contiene las partes separadas de crudo reducido consistentes principalmente en gas oil, el hidroformado total y el hidrógeno total, es retirada del separador 435 por la tubería 445, enfriada en el refrigerador 447 a unos 27-49°C, y hecha pasar a un separador 449 de gas y líquido, en esencia sin otra reducción en la presión que la causada por el enfriamiento.

El gas separado en el separador 449, que asciende a aproximadamente 14 a 140 m³/barril y que contiene aproximadamente 40 a 95% de hidrógeno, es retirado por la tubería 406, recalentado en el recalentador 451 a aproximadamente 480-650°C y devuelto a la etapa de hidroformación 130. El gas en exceso puede libertarse por la tubería 407 para ser usado como gas combustible o en la torre 140 como agente separador adicional.

El líquido total separado en el separador 449 puede hacerse pasar por las tuberías 453 y 455 provistas con válvulas 457 de descarga de la presión a la sección de fraccionamiento B de la torre 140 para ser fraccionado en ella en esencia como se ha descrito con referencia a la

198378



1951

figura 4a. Si se desea, parte, o la totalidad, del líquido
de la tubería 453, puede hacerse pasar a un fraccionador
separado 460 después de reducción en la presión en la vál-
vula 459. El producto hidroformado de alta calidad puede
5 recuperarse por encima de la torre 460 y recuperarse por
la tubería 462 para mezclarse en el depósito 222 de la figu-
ra 4a con gasolina terminada de la torre 140. Una fracción
de gas cil puede retirarse de la torre 460 como colas por
la tubería 464 para combinarla con el gas cil de la tube-
10 ría 142 y seguirse tratando como se describió con referen-
cia a las figuras 3 y 3a.

Análogamente como se explicó con referen-
cia a las figuras 4, 4a y 5, la nafta virgen de las tuberías
116 y/c 118, puede ser suministrada, toda o en parte, di-
15 rectamente al fondo de la torre 140 para servir como agente
separador para el crudo reducido y cantidades correspon-
dientes de fracciones similares de la torre 140 pueden usar-
se como material de carga para el hidroformador 130, como
se comprenderá fácilmente por parte de los técnicos. Tam-
20 bién, cualquier parte deseada de la nafta virgen ligera de
la tubería 116, puede hacerse pasar a la etapa de refor-
ma 130.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que
25 se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-



198378

vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un aparato adecuado para llevar a cabo reacciones con sólidos finamente divididos, que comprende dos recipientes de contacto destinados a contener lechos
5 flúidos de sólido, dos conductos abiertos en forma de U dispuestos debajo de dichos recipientes conectando cada recipiente con el otro y destinados a contener una columna densa de sólido fluidificado para la transferencia de dicho sólido desde un recipiente al otro, comprendiendo cada
10 uno de dichos conductos una parte recta vertical que conduce hacia abajo desde un recipiente a través de una parte inferior curva a una segunda parte vertical recta que conduce hacia arriba al otro recipiente, tuberías previstas para introducir en dicha segunda parte vertical de cada uno
15 de dichos conductos un agente de fluidificación para disminuir la densidad del sólido fluidificado en el mismo y subir con él dentro del recipiente de contacto de encima de él, una tubería separada para introducir agente de fluidificación adicional directamente en el fondo de uno
20 de dichos recipientes de contacto y medios de control para variar la proporción relativa de la cantidad total de agentes de fluidificación introducido directamente en el fondo de dicho recipiente y dentro del conducto de paso ascendente que alimenta hacia arriba al mismo, estando situado el
25 punto de entrada de cada una de dichas tuberías para suministrar al agente de fluidificación a cualquier recipiente o al conducto que alimenta hacia arriba en el mismo, encima



1951

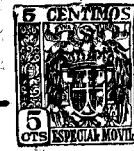
198378

de la porción curva inferior del conducto abierto que conduce desde el otro recipiente, con lo cual dichas porciones curvadas inferiores al transferir dichas columnas densas de sólido fluidificado forman ramas de cierre en codo de U que separan enteramente la atmósfera gaseosa en cada recipiente de contacto de la del otro.

2º. - Un aparato según se reivindica en el punto 1º, en el cual se dispone una válvula interruptora de emergencia en la rama de paso ascendente de cada uno de dichos conductos en forma de U por debajo del punto de introducción del agente de fluidificación al mismo, con un dispositivo de control destinado a cortar el paso de sólido y gas por completo en el caso de que el régimen de paso por el conducto bajara a un régimen anormalmente reducido.

3º. - Un aparato según se reivindica en el punto 1º, en el cual una sección separadora se dispone en el fondo de uno de dichos recipientes de contacto en la parte inferior de cuya sección entra el tubo descendente de uno de dichos conductos en U, cuya sección separadora está provista de medios para inyectar un gas separador para separar los sólidos de la misma antes de pasar a la rama de paso descendente del conducto en U.

4º. - Un aparato según se reivindica en los puntos 1º y 2º, en el cual se dispone un pozo de extracción en el fondo de dicho segundo recipiente de contacto dentro del cual el sólido es retirado y desde el cual el sólido es pasado a la rama descendente del otro conducto en U que se



198378

abra en él.

52. - Un aparato para la conversión catalítica de hidrocarburos, que comprende un recipiente de reacción cilíndrico dispuesto verticalmente destinado a
5 contener un lecho fluidificado de catalizador sólido finamente dividido, una sección separadora dispuesta debajo de dicho recipiente de reacción con medios previstos para introducir en la misma un gas separador, un tubo sifónico
abierto en forma de U que se extiende hacia abajo desde
10 ella y que conecta el fondo de dicha sección separadora con un tubo vertical dispuesto encima de dicho tubo en U y que conduce hacia arriba desde su otra extremidad, un recipiente de regeneración cilíndrico dispuesto verticalmente que recibe la extremidad superior de dicho tubo
15 vertical y destinado a contener un lecho fluidificado de catalizador agotado que está sufriendo regeneración oxidante para quemar los depósitos combustibles formados sobre el catalizador durante la reacción de conversión, medios para introducir una cantidad variable de gas fluidificante en
20 el fondo de dicho tubo vertical encima de dicho tubo sifónico en forma de U de modo que se cree un control variable de la densidad del catalizador fluidificado contenido en él, medios separados para introducir gas oxidante en el fondo del recipiente de regeneración, un pozo para recibir catalizador que rebosa desde el lecho fluido del mismo, un segundo tubo vertical que recibe catalizador de dicho pozo
25 de retirada, un segundo tubo sifónico abierto en forma de U



198378

que se extiende hacia abajo desde él conectando el fondo de dicho segundo tubo vertical con una tubería de transferencia de paso ascendente que conduce dentro del recipiente de reacción, y medios para introducir hidrocarburos a someter a cracking en el fondo de dicha tubería de transferencia de paso ascendente por encima del punto en que se une a dicho tubo en forma de U.

6º. - Un aparato para llevar a cabo reacciones con sólidos finamente divididos.

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

Esta Memoria consta de noventa hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

1 SEP. 1951

Alfonso de Eizaburu
Por Poder



198378

15

198378

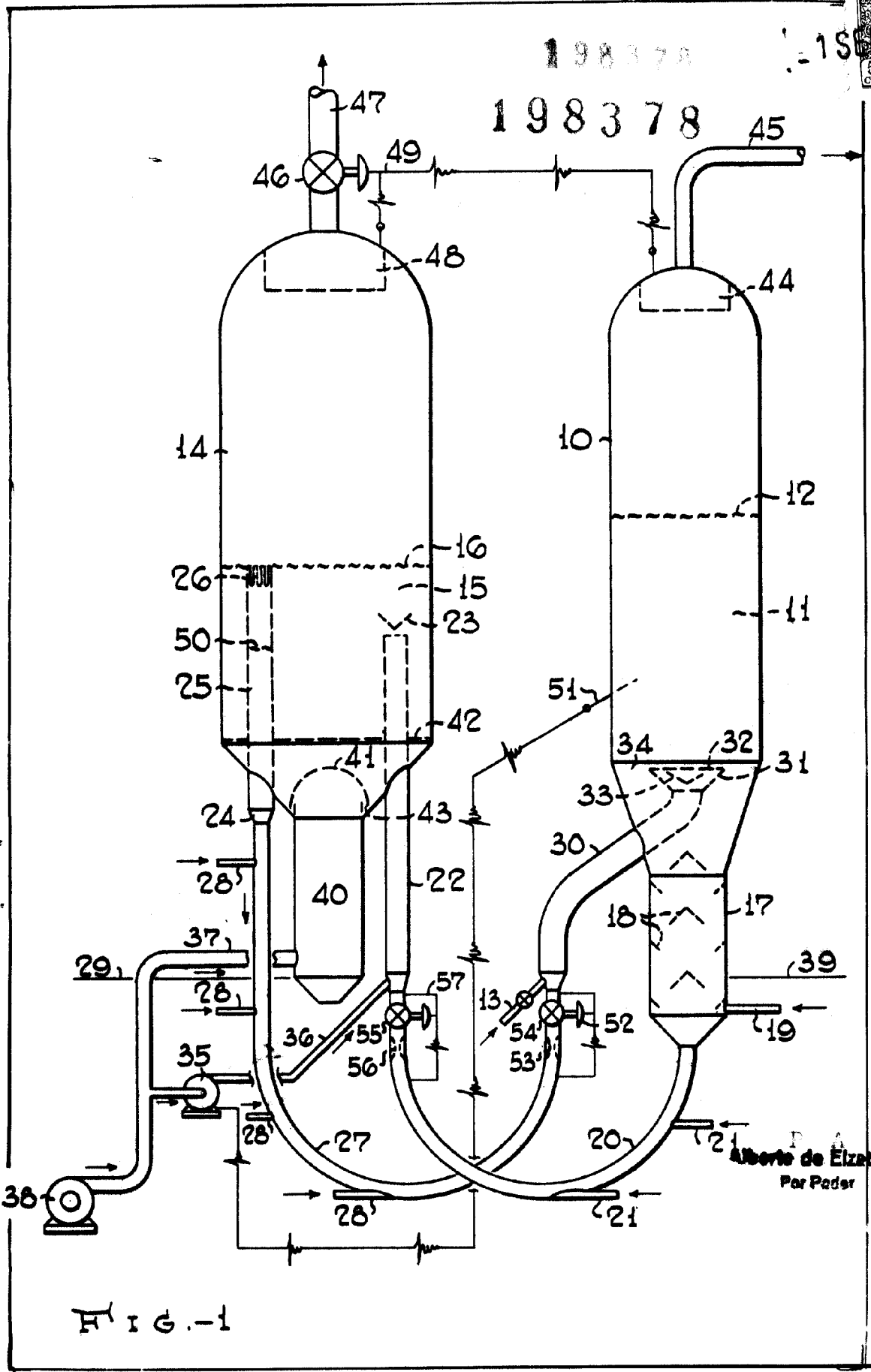


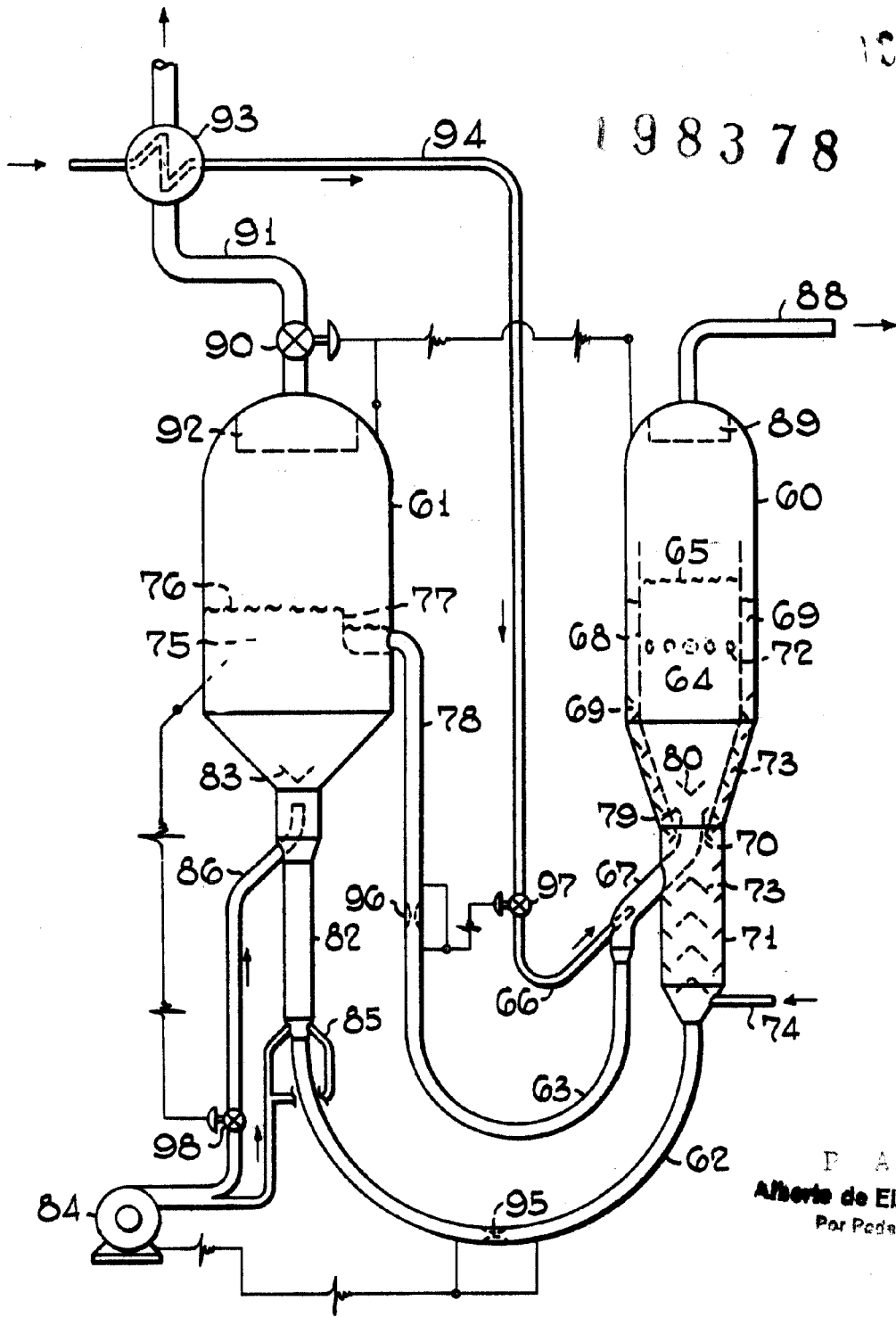
FIG.-1

198378



1959 1958

198378



F A
Alberto de Elzaburo
Por Pedar

FIG. -2



198378

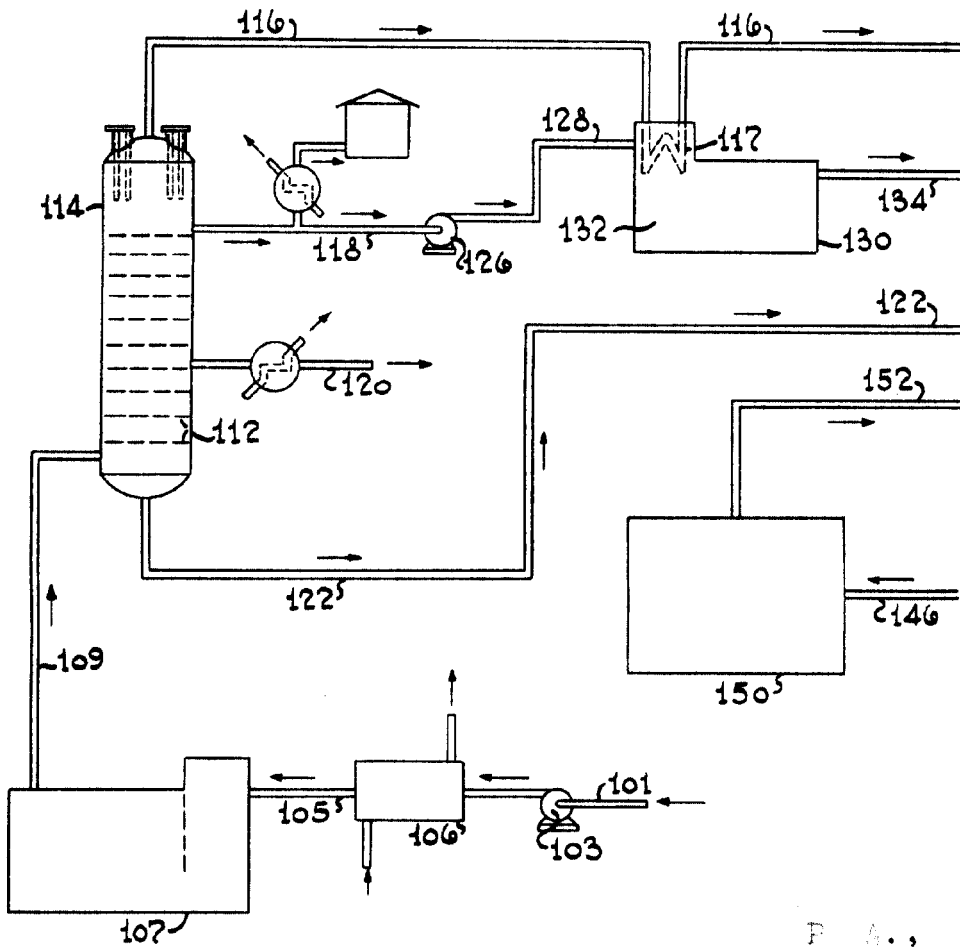


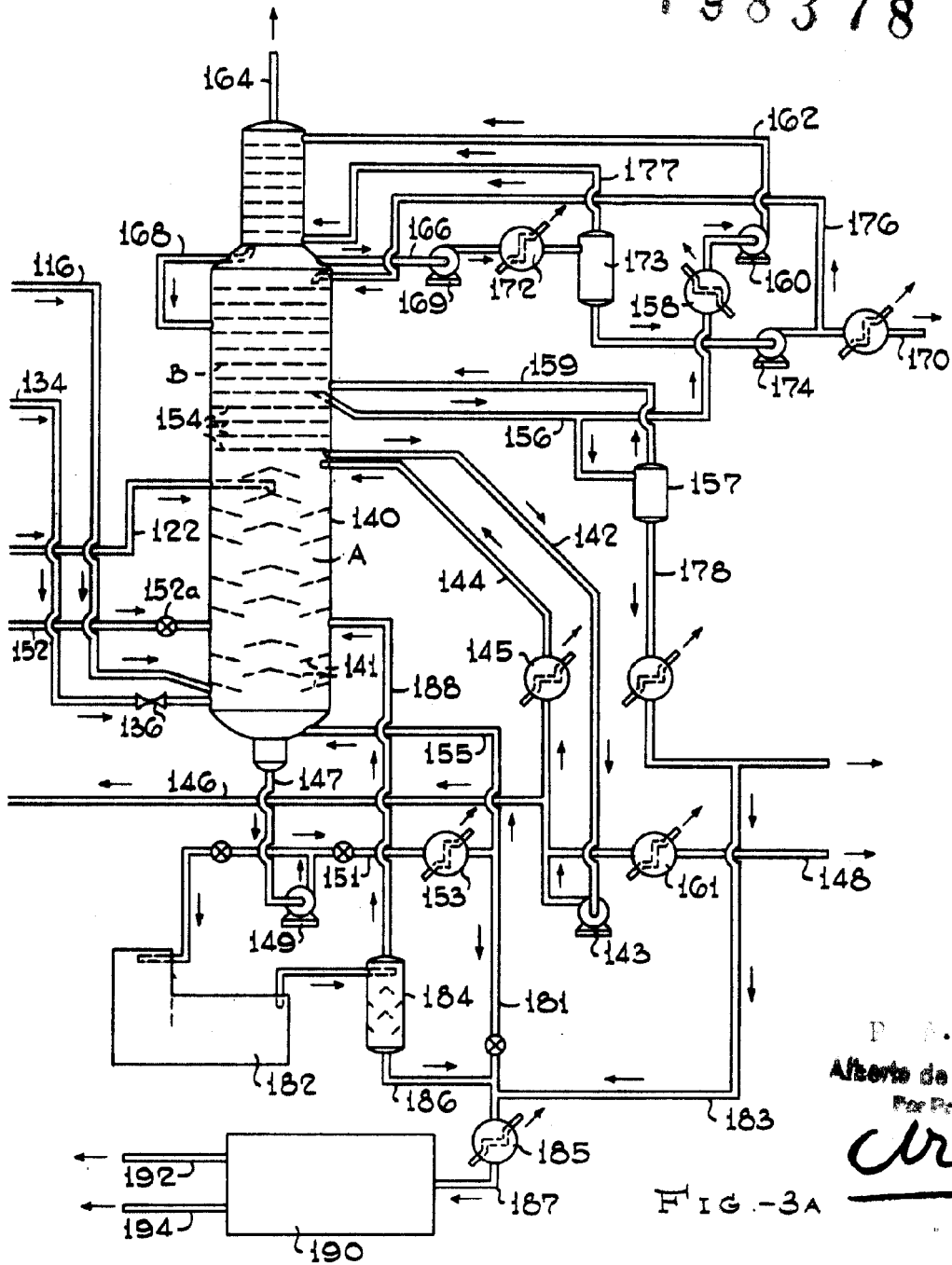
FIG.-3

P. A.,
Alberto de Elzabur,
Por Poder

SCALE VARIABLE



198378



Alberto de Elzabun
 Por Pedro
cri

FIG-3A

ESCALA VARIABLE

192



198378

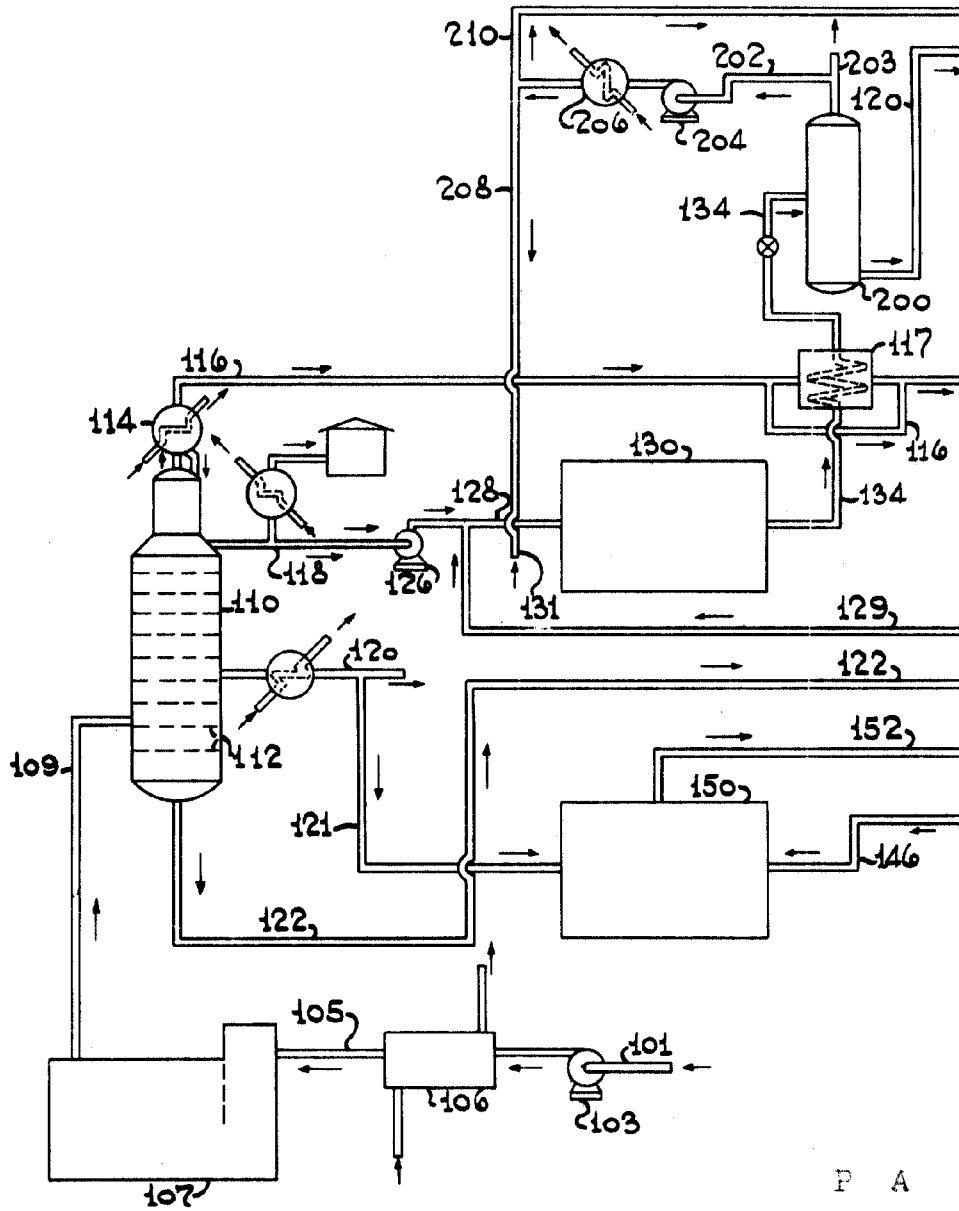


Fig. - 4

P A
 Alberto de Elazar
 Eng. B.Sc.
Erli

198378 - 1SE

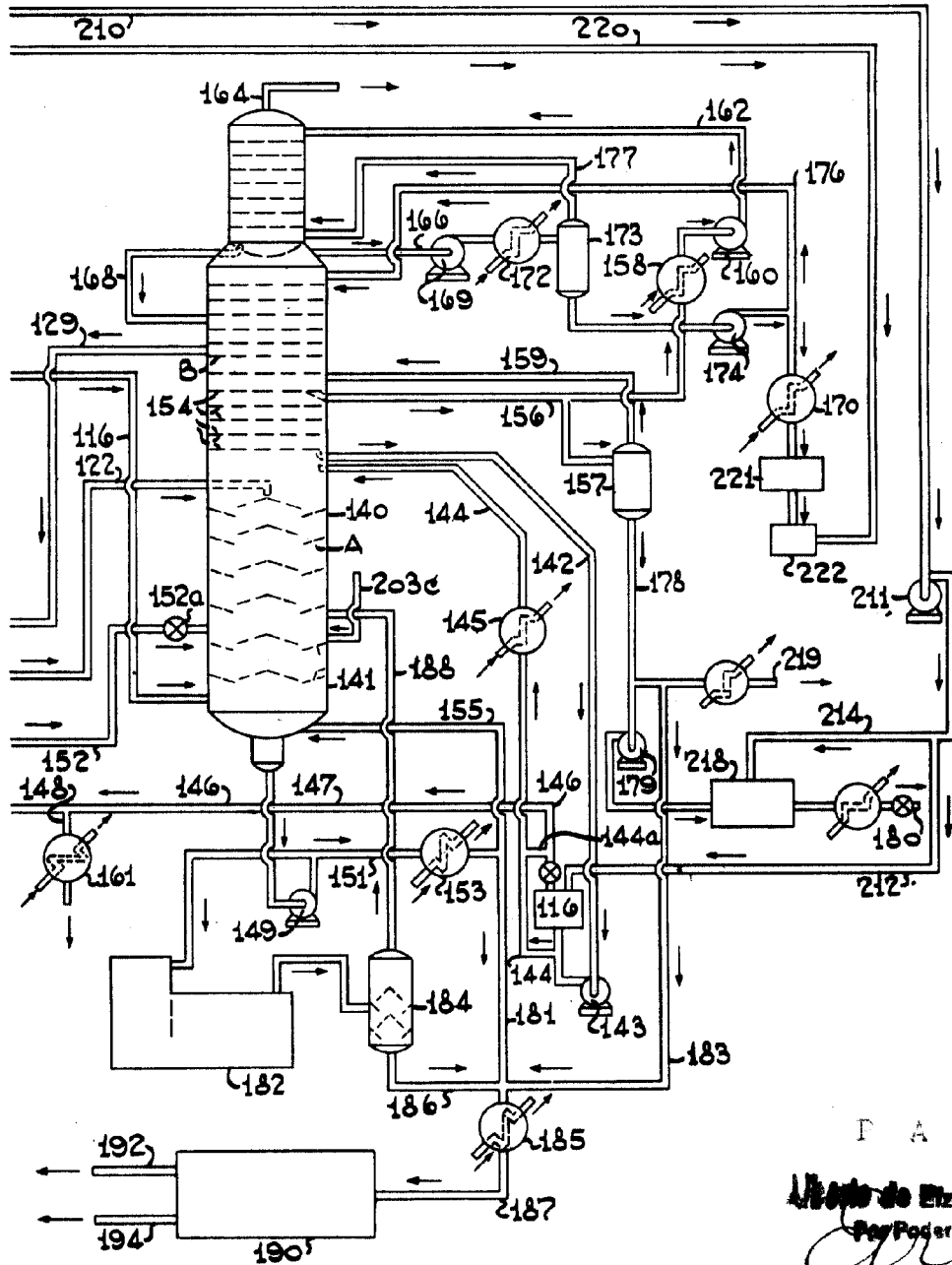


FIG. - 4a

T A
 Estado de Eireto
 Por Poder
[Signature]

198378

198378

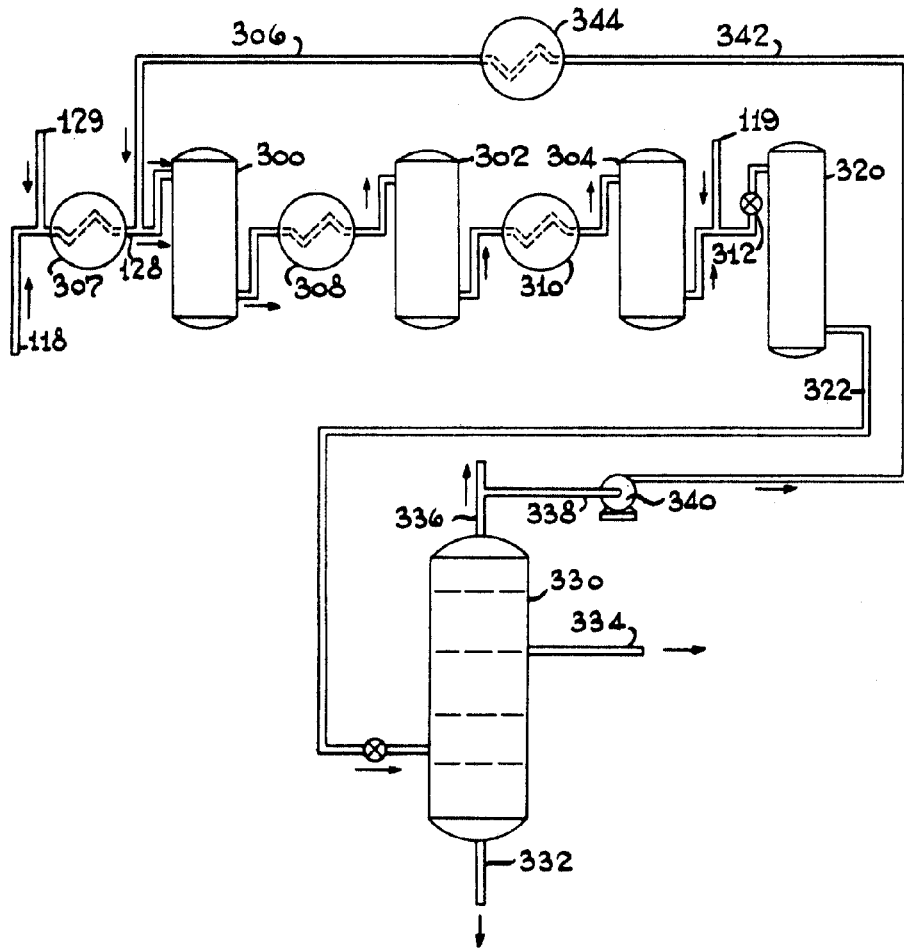
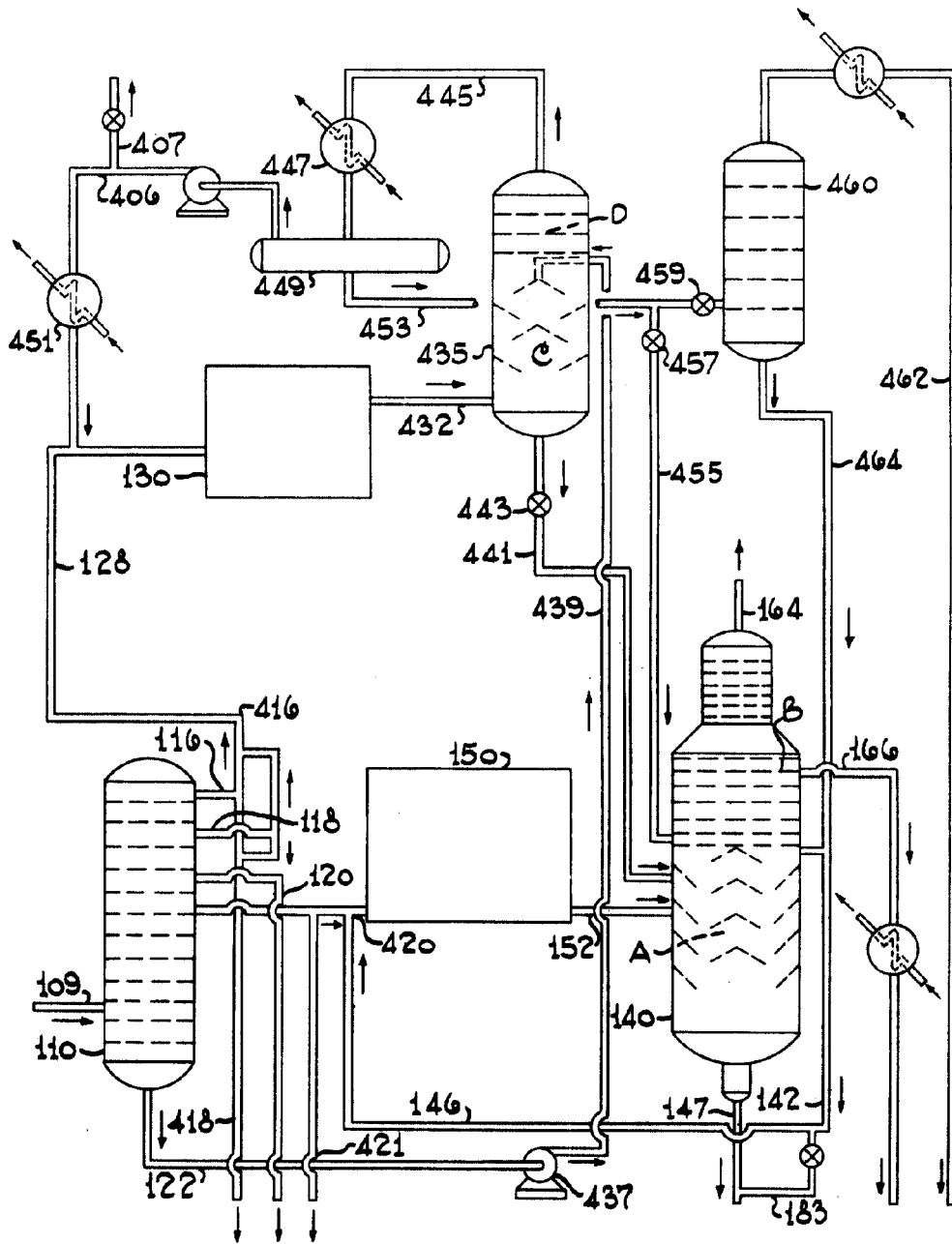


FIG. - 5

P. A.,
Alberto de Eire
Eire

198378
198378



F. A. Alterio de Etchall
Etchall

FIG. - 6