

P. - 27.606.-

Case Prescoln 3
H L Case No 12.309

6 FEB. 1965

1118



304056

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, por:

"APARATO PARA EL CRAQUEO TÉRMICO DE HIDROCARBUROS NORMALMENTE LÍQUIDOS Y NORMALMENTE GASEOSOS EN PRESENCIA DE VAPORES".-

Este invento se relaciona con un aparato que sirve para el craqueo térmico, en hornos tubulares, de hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente gaseosos y con un método que sirve para efectuar el craqueo térmico de aquellos hidrocarburos para los cuales resulta adecuado el aparato.

El empleo de hornos tubulares de craqueo para producir hidrógeno, olefinas y otros productos gaseosos y líquidos valiosos, a partir de hidrocarburos normalmente ga



seosos e hidrocarburos normalmente líquidos en presencia de vapor, es ya bien conocido. Por ejemplo, la patente - estadounidense número 2.914.386 describe un horno tubular de reacción, que se enciende en una pluralidad de puntos
5 espaciados unos de otros, a fin de obtener una regulación flexible de la alta temperatura de los flúidos de reacción y prolongar la vida de los tubos; la patente estadounidense número 2.525.276, describe un método que sirve - para craquear aceites hidrocarbúricos con una mínima depo-
10 sición de carbón y obtener cantidades apreciables de olefinas, en el que se utilizan elementos para la inyección de hidrocarburos de alimentación, ya se trate de hidrocarburos normalmente gaseosos o de hidrocarburos normalmente líquidos; y la patente estadounidense nº 2.904.502
15 describe un método que sirve para convertir los hidrocarburos a fin de obtener una alta capacidad respecto de la totalidad del horno tubular y un alto rendimiento de productos líquidos.

Según este invento, el aparato mejorado que sirve - para el craqueo térmico de hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente gaseosos en un horno tubular de craqueo, se caracteriza por disponerse una serie de termopermutadores en el canal de humos del horno, haciéndose pasar por ellos el hidrocarburo y el vapor a fin de obtener
20 una mezcla vaporizada y recalentada, colocándose un núcleo en cada uno de los tubos de craqueo del horno, a fin de formar un espacio anular de craqueo entre el núcleo y la pared del tubo, a través del cual pasa la mezcla vaporizada y recalentada.

30 El método mejorado de craqueo térmico según el pre-

304056



sente invento se caracteriza por el hecho de vaporizar -
una mezcla de vapor e hidrocarburo mediante permutación
de calor con los gases de la combustión procedentes de -
horno, recalentar la mezcla a una temperatura que varía
5 entre 800 y 1200°F. (427 y 649°C.), mediante permutación
de calor con los gases de la combustión y luego pasar la
mezcla a través de una zona de craqueo, vertical, alarga
da, cuyo corte transversal es de forma anular.

Se han escogido unas de las realizaciones preferi-
10 das del invento a fin de ilustrar y describir el funcio-
namiento de la instalación, las cuales se presentan en --
los dibujos que se acompañan en los que se emplean los -
mismos números de referencia para designar las piezas --
iguales, en cualquier sitio que se hallen y en los cua-
15 les;

La figura 1 es un diagrama esquemático de flujo, -
que ilustra el método y aparato empleados para craquear
un hidrocarburo liviano de alimentación, nafta, sea por
caso; y

20 La figura 2 es un diagrama esquemático de flujo, -
que ilustra el método y aparato empleados para craquear
un hidrocarburo de alimentación pesado, como, por ejem--
plo, un petróleo crudo, que puede contener componentes -
inconvenientes con altos puntos de ebullición.

25 Las siguientes condiciones son típicas de una ope-
ración destinada a craquear nafta, en la forma que se des-
cribe luego:

304056



- Carga de nafta - 1700 libras (7711 kgs.) por hora a una temperatura de 302 F. (1,112 C.) o a una temperatura más alta.
- 5 Carga primaria de vapor al vaporizador de nafta - 1500 a 1700 libras (6804 a 7711 kgs.) por hora a una temperatura de 3602 F. (1922C).
- Carga de vapor al núcleo (optativo) - 0 a 2000 libras - (0 a 907 kgs.) por hora a una temperatura de 1.2002 F a 15002 F. (6502 C a 8162 C.).
- 10 Agua alimentada a la caldera - 25.200 libras (11.450,52 kgs.) por hora a una temperatura de -- 2202 F. (1042 C.).
- Vapor de elaboración generado - 23.900 libras (10.840,85 kgs.) por hora a una temperatura de -- 4222 F. (2172 C.).
- 15 Evacuación de agua de la caldera - 1300 libras (590 kgs.) de agua por hora.
- Horno de 10 tubos. Tubos de reacción de Aleación Incoloy 800 de 8 pulgadas (203,2 mm.) de diámetro interno; espesor de la pared; 0,25 de pulgada (6,35 mm.) y 45 pies (13,71 metros) de largo dentro de la región radiante de la cámara de combustión.
- 20
- 25 Núcleo del tubo: Aleación Incoloy 800, de 6,5 pulgadas - (165,1 mm.) de diámetro externo; espesor de la pared de 0,25 de pulgada (6,35 mm.) y 47 pies (14,32 metros) de largo. Espacio anular de 0,75 de pulgada (19,05
- 30 mm.) de ancho en la zona de craqueo.

304056



Mecheros, colocados en hilera a diferentes alturas a un
lado del horno; aunque la mayoría de es
tos mecheros queman gas combustible, al
gunos de ellos utilizan, según se requie
5 ra, combustóleo.

Refiriéndose ahora a la figura 1 en especial, la -
nafta se inyecta a través de la tubería 1 a la bomba 2,
de la cual pasa a una cañería con válvulas 3 y luego al
precalentador de nafta 4. El precalentador 4 constituye
10 en realidad un primer termopermutador colocado en el ca
nal de humos 5, por el cual pasan los gases de la com-
bustión a una temperatura de entrada de como 570^o F. --
(299^o C.) y a una temperatura de salida de como 450^o F.
(232^o C.). Los gases de la combustión que emanan por el
15 lado de salida del precalentador 4, se pasan a través -
del ventilador de tiro inducido a una chimenea de la --
planta (que no se presenta en los dibujos), a través --
del conducto de salida 6. La nafta precalentada sale --
del precalentador 4 a una temperatura de como 320^o F. -
20 (160^o C.) a través de la cañería 7 y pasa al vaporiza-
dor de nafta 8. El vapor primario pasa a través de la -
cañería 9 a la cañería con válvulas 10 y penetra en el
vaporizador de nafta 8. El vaporizador de nafta 8 cons-
tituye un segundo termopermutador colocado en el canal
25 de humos alargado 5, pasando por él los gases de la com
bustión a una temperatura de entrada de como 720^o F. --
(382^o C.) y estando el extremo de salida en comunica---
ción directa con el precalentador 4 y teniendo, por con
siguiente, la misma temperatura de entrada, poco más o
30 menos. La nafta se mezcla por completo con el vapor y

304056



1963

se vaporiza al pasar por el vaporizador 8; la mezcla se
pasa luego del vaporizador a través de la cañería 11, a
una temperatura de como 400^o F. (204^o C.) al recalenta-
dor de nafta y vapor 12. El recalentador 12 constituye
5 un tercer termopermutador colocado en el canal de humos
alargado 5, por el cual pasan los gases de la combustión
a una temperatura de entrada de como 2.300^o F. (1204^o C.)
y una temperatura de salida de como 1360^o F. (910^o C.).
La mezcla de nafta y vapor recalentada pasa del recalenta-
10 dor 12 a través de la cañería 13, a una temperatura de
como 1100^o F. (593^o C.) y a una presión de como 70 libras
por pulgada cuadrada (4,92 kg/cm²) a una pluralidad de --
tubos de reacción designados con el número de referencia
11, que van suspendidos en posición vertical en el horno
15, el cual lleva una pluralidad de mecheros 15, coloca-
dos a alturas diferentes en las paredes laterales del --
horno. El núcleo 17 va colocado concéntricamente dentro -
de cada uno de los tubos de reacción 11, los cuales se ex-
tienden a todo lo largo de la altura del horno. De modo -
20 semejante, el núcleo se extiende virtualmente a lo largo
de toda la longitud del tubo de reacción, definiéndose --
así un espacio anular de recalentamiento y reacción o zo-
na final de craqueo 18, que se extiende virtualmente a lo
largo de toda la altura del horno.

25 Interpuesto entre el vaporizador 8 y el recalentador
de nafta y vapor 12, hay un calentador 19 y una caldera -
20, estando colocados dicho calentador y dicha caldera en
el canal de humos alargado 5, en posición sobreadyacente
y subadyacente, respectivamente, respecto del vaporizador
30 y el recalentador. El agua que se alimenta de la caldera



969

pasa a través de la cañería 21 y a través de una bomba -
22 a la cañería con válvulas 23, y luego al calentador -
19. El calentador 19 constituye un cuarto termopermuta-
dor por el cual pasan los gases de la combustión a una -
5 temperatura de entrada de como 900^o F. (482^o C.) y el --
cual tiene su extremo de salida en comunicación directa
con el vaporizador 8 y por consiguiente se acerca a su -
temperatura de entrada. El agua de alimentación caldeada
pasa del calentador 19 a través de la cañería 24, a una
10 temperatura de como 380^o F. (193^o C.), a la caldera 20.
La caldera 20, constituye un quinto termopermutador, co-
rrespondiendo la temperatura de los gases de la combus--
tión que pasan por él, a las condiciones de salida del -
recalentador 12 y a las condiciones de entrada del calen-
15 tador 19, en vista de que la caldera va interpuesta en-
tre dichos dispositivos y en comunicación directa con --
ellos. El vapor y el agua no vaporizada procedentes de -
la caldera 20 pasan a través de la cañería 25 a una tem-
peratura de como 425^o F. (213,78^o C.), a un tambor o co-
20 lector de vapor 26, proporcionándose así un exceso de va-
por de elaboración que puede utilizarse en otra opera--
ción de la instalación, en la forma que se desee, y lo -
que es igualmente importante, proporcionándose medios pa-
ra disminuir considerablemente la temperatura de los ga-
25 ses de combustión, reduciéndola a una escala óptima de -
temperatura, antes de penetrar en el vaporizador 8. El -
agua no vaporizada procedente del tambor o colector de -
vapor se hace circular de nuevo hacia la caldera 20, a -
través de la cañería 26a y la bomba 26b. El vapor para -
30 el núcleo pasa de la cañería 9 a través de la cañería --

304056



con válvulas 27 a la parte superior del recalentador 12 y de ahí pasa a través de la línea 28, a una temperatura de como 1300° F. (704.4 C) a la parte inferior del núcleo 17, el cual tiene una abertura en la parte superior que sirve para evacuar el vapor del núcleo.

Al efectuarse el craqueo de la nafta, el horno 15 funciona en las siguientes condiciones, más o menos:

Temperaturas externas del tubo de reacción -

1630.2 F. a 1950.2 F. (888 a 1066.2 C.)

10 Temperaturas de la pared refractaria -

200.2 F. a 2250.2 F. (109.3 a 1232.2 C.)

Temperaturas del núcleo -

1330.2 F. a 1640.2 F. (721 a 900.2 C.)

Temperaturas de los reaccionantes que salen del tubo

15 de craqueo - 1450.2 F. a 1500.2 F. (788 a 816.2 C.)

presión de los vapores que salen del tubo de craqueo

16 a 15 libras por pulgada cuadrada (0,703 a 1,054 Kg/cm²)

Dilución del vapor - 1 libra (0.453 kg.) de vapor por

20 1 libra (0,453 kg.) de nafta.

Los productos craqueados que emanan de los tubos de reacción 14 del horno 15, pasan luego a un tanque de enfriamiento o a cualquier otro sistema de termorreparación adecuado, según se desee. Las propiedades del material de alimentación y los productos resultantes de la -
25 operación de craqueo de la nafta son los siguientes:



<u>Propiedades del material de alimentación</u>		<u>Productividad^(a)</u>	
	Designación - Nafta de Kuwait	H ₂	0,93
		CH ₄	14,7
5	Peso específico 602/602 F. (15,62C.) = 0,7168	CH ₂ H ₂	0,31
		CH ₂ H ₂ (etileno)	30,7
		C ₂ H ₆	2,9
	Relación hidrógeno/carbono átomo/átomo = 2,14	C ₃ H ₄	0,50
		C ₃ H ₆ (propileno)	11,8
		C ₃ H ₈	0,39
	<u>Análisis PCMA</u>	C ₄ H ₄	0,09
10	Parafinas, % vol. líquido - 80,0	1,3-butadieno	3,60
	Ofelinas, " " " - 0,3	1,2-butadieno	0,40
	Naftenos, " " " - 12,0	C ₄ H ₆	3,00
	Aromáticos " " " - 7,7	C ₄ H ₈	0,10
		Co	0,25
	<u>Destilación ASTM</u>	CO ₂	0,19
	Punto inicial de ebullición - 1162 F. (46,332 C.)	H ₂ S	0,06
15	30% prod. de evp. por volumen - 1992 F. (932 C.)	Total, C ₄ y más livianos	70,0
	50% prod. de evp. por volumen - 2372 F. (113,892 C.)	C ₅ hasta un p. de eb. de 4002 F. (2042 C.)	23,5
	70% prod. de evp. por volumen - 2712 F. (132,562 C.)	Material de más de 4002 F. (2042 C.)	7,0
	90% prod. de evp. por volumen - 3042 F. (151,222 C.)	Total	100,5
20	Temperatura límite (97,5% por volumen) - 3352 F. (168,782 C.)		
	Residuo, 1,5 % por volumen		
	Pérdida, 0,7 % por volumen		
	Azúfre, % por peso = 0,046		

(a) (lb./100 lbs. (0,453/45,35 kgs.) nafta de alimentación, sin pérdida)

25 Se reconoce, en lo que se refiere a los datos que anteceden, que el craqueo de un hidrocarburo, una nafta liviana, por ejemplo, presenta normalmente un número mínimo de problemas respecto de la formación de carbón y alquitrán en el tubo de craqueo, así como en las cañerías de alimentación y descarga y otros dispositivos del tubo

30

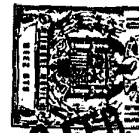
3-4056

6 FEB 1962

de craqueo, y presenta un número mínimo de problemas o no presenta problema alguno en lo que se refiere a la corrosión producida por el H_2S . Por consiguiente, resulta manifiesto que uno de los objetos principales del invento consiste en conservar todas las características apetecidas - del método, ya conocidas en el arte, y, al mismo tiempo, obtener otras mejoras y aumentar la capacidad del horno, disminuyendo asimismo el costo del horno por unidad de capacidad productiva, y obtener un horno que es sumamente eficaz desde el punto de vista de sus propiedades térmicas, sin generarse en exceso de vapor. En este respecto, la nafta es precalentada y se inflama a baja temperatura y luego se precalienta a una temperatura elevada junto con parte o con la totalidad del vapor diluyente mediante permutación de calor con los gases de la combustión calientes que fluyen en la zona radiante del horno. Así, pues, la temperatura de la mezcla de vapor y nafta, a ese valor alto de temperatura, es del orden de 800 a 1200^o F. (427 a 649^o C) y de preferencia del orden de como 900 a 1100^o F. (482 a 593^o C.), al entrar en los tubos de craqueo. Además, debe tomarse en cuenta que la zona final del caldeo y craqueo se extiende virtualmente a lo largo de la totalidad de la altura de horno, todo lo cual contribuye a mejorar la eficacia térmica del horno, a disminuir el costo de la inversión respecto de una capacidad determinada del horno, y a que el horno pueda funcionar con un mínimo de pérdida en el tiempo de producción ocasionada por las operaciones de descoquificación periódicas, respecto de una gran cantidad de hidrocarburos de alimentación.

Refiriéndose ahora a la Fig. 2 en especial, se des-

304056



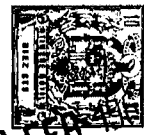
cribe el método de craquear un hidrocarburo de alimenta-
ción pesado, que contiene componentes inconvenientes con
altos puntos de ebullición, como, por ejemplo, petróleo
crudo, método en el que el horno y la disposición de los
5 elementos de combustión y de los tubos es muy semejante
a lo descrito con referencia a la Fig. 1. El petróleo --
crudo pasa a través de la cañería 30 a la bomba 31 de la
cual pasa a una cañería con válvulas 32 y luego al vapo-
rizador de petróleo crudo 33. Parte del vapor de dilución
10 se agrega al petróleo en un punto intermedio de vaporiza-
dor. El vaporizador 33 constituye un primer termopermuta-
dor que va colocado en el canal de humos alargado 5, por
el cual pasa una corriente de gases de la combustión. Los
gases de la combustión que emanan por el lado de salida
15 del evaporizador 33, se pasan a través de la cañería de
salida 6 por efecto de una corriente de tiro inducido ha-
cia otros dispositivos termorre recuperadores (que no se pre-
sentan en el dibujo), como, por ejemplo, un precalentador
de aire de combustión, o directamente hacia la chimenea -
20 de la planta (que no se presenta en los dibujos). El petro-
leo crudo, ya sea vaporizado en su totalidad o en parte,
se pasa del vaporizador 33 a una temperatura de como 650
a 750^o F. (343 a 399^oC.), a través de la cañería 34, a -
una columna o aparato de destilación fraccionaria, 35, en-
25 trando en la columna por un punto colocado por encima de
la zona de separación primaria 36. El vapor se pasa a tra-
vés de la cañería 37 al precalentador de vapor 38. El pre-
calentador 38 constituye un segundo termopermutador colo-
cado en el canal de humos alargado 5, por el cual pasan -
30 los gases de combustión. Una parte del vapor precalentado

304056



se pasa del precalentador 38 a una temperatura que varia entre 750 y 1100^o F. (399 y 593^o C.), a través de la cañería 39 a la columna de destilación fraccionaria 35, entrando en la columna por un punto colocado por encima de la zona precalentada de residuos 40. La otra parte del vapor precalentado se pasa del precalentador 38, a una temperatura de como 75 a 1100^o F. (399 a 593^o C.), a través de la cañería con válvulas 41, a un calentador de alta temperatura 42. El calentador 42 constituye un tercer termopermutador colocado en el canal de humos alargado - 5, calentador que va colocado en yuxtaposición respecto del horno, por el cual pasan los gases de la combustión muy calientes procedentes del horno. El vapor ya calentado a un alto grado de temperatura, pasa del calentador - 10 42, a una temperatura de como 1000 a 1500^o F. (538 a -- 816^o C.), a través de la cañería 43, a la columna de destilación fraccionaria 35, penetrando por un punto colocado por debajo de la zona de separación secundaria 44. Se colocan unos elementos de reacción, como, por ejemplo, - 15 el tambor de reacción 45 y/o unos serpentines de reacción (que no se presentan en los dibujos) entre la zona de -- precalentamiento de residuos 40 y la zona de separación secundaria 44. Estos elementos se dotan de medios de caldeo adicionales (que no se ilustran en los dibujos), si 20 se necesita hacer tal cosa. Una cañería con válvulas 46 pasa los productos líquidos del tambor de reacción 45 a la zona de separación secundaria 44, obteniéndose mediante esta combinación, un craqueo de fase líquida, pasando los productos de evaporación calentados en alto grado a 25 través de la cañería 47 por debajo de la zona de preca-- 30

304056



6 FEB 1956

lentamiento de residuos 40. Una zona de destilación fraccionaria selectiva 48 junto con un condensador 49 que funciona a reflujo líquido, van colocados en la parte superior de la columna de destilación fraccionaria 35. Los productos procedentes de la parte superior de la columna 35 pasan a través de la cañería 50 a un recalentador de petróleo y vapor 51. El recalentador 51 constituye un cuarto termopermutador colocado en el canal de humos alargado 5, entre el calentador de alta temperatura 42 y el precalentador de vapor 36, pasando por él, como en el caso de los otros calentadores, los gases de la combustión. La mezcla de petróleo y vapor, recalentada y vaporizada, de la que se han quitado virtualmente todos los productos nocivos, se pasan del recalentador 51, a una temperatura de como 800 a 1000° F. (427 a 594° C.), a través de la cañería 52, a una pluralidad de tubos de reacción representados por el número 14. Como se ha descrito anteriormente, la parte del vapor de dilución que se agrega al petróleo en un punto intermedio del vaporizador 53, se alimenta al vaporizador a través de la cañería con válvulas 53. En todos los casos, los residuos pesados se sacan finalmente de la columna de destilación fraccionaria 35 a través de la cañería 54 y se pasan a un termorre recuperador de residuos (que no se presenta en los dibujos).

En vista de que el método empleado en el craqueo y tratamiento al horno del petróleo es muy semejante al método y tratamiento utilizados respecto de la nafta, no hay necesidad de describir los otros pasos. Basta decir que si se desea utilizar vapor para el núcleo al tratar el petróleo, el vapor puede obtenerse por el método des-

304056



crito anteriormente, es decir, empleando una zona adecuada del calentador 42. De modo semejante, si se desea generar vapor de elaboración durante el tratamiento del petróleo, el vapor puede generarse de la misma manera que se genera durante el método de craquear nafta, entendiéndose, desde luego, que debe proporcionarse primero la cantidad de calor que se necesita para convertir y fraccionar el petróleo crudo y obtener un producto de alimentación en fase vaporosa adecuada para los tubos de craqueo. Las condiciones de craqueo, las propiedades del producto de alimentación y la productividad respecto del tratamiento de petróleo crudo son las siguientes:

304056



Condiciones de craqueo

Dilución en vapor: 1,8 lb. (0,815 kg) por libra ---
 (0,453 kg) de petróleo crudo
 Presión de salida del tubo de craqueo: 3 libras
 por pulgada cuadrada (0,210 kg/cm²)
 Temperatura del gas craqueado al salir del tubo de -
 craqueo: 1460^o F. (793^o C.).

<u>Propiedad del producto de alimentación</u>		<u>Productividad^(a)</u>
Designación - Petróleo crudo de la Costa del Golfo	H ₂	1,1
	CH ₄	9,2
	C ₂ H ₂	0,70
Peso específico -	C ₂ H ₄ (etileno)	17,4
60 ^o /60 ^o F. (15,6 ^o C.) = 0,9104	C ₂ H ₆	1,5
	C ₂ H ₄	0,76
Relación hidrógeno/carbono, átomo/átomo = 1,75	C ₃ H ₆ (propileno)	7,9
	C ₃ H ₈	0,24
	C ₄ H ₈	0,19
Carbón (Ensayo Conradson), % por peso = 0,94	1,3-butadieno	3,6
	1,2-butadieno	0,5
	C ₄ H ₈	3,1
Número brómico = 2,26	C ₄ H ₁₀	0,06
	CO	0,6
Geniza, % por peso = 0,006	CO ₂	2,8
	H ₂ S	0,0

Destilación ASTM

Pto. eb. inicial - 248 ^o F. (120,44 ^o C.)	
50% por vol. - 645 ^o F. (340,6 ^o C.)	Total, C ₄ y más livianos 49,7
90 a 95% por vol. 1000 ^o F. (538 ^o C.)	

Análisis del destilado

Azufre, % por peso - 0,055	C ₅ hasta un p. de eb. de 400 ^o F. (204 ^o C.) líquido 20,4
Parafinas, % por vol. - 79,9	
Aromáticos, % por vol. - 16,3	
Peso específico, 60 ^o /60 ^o F. (15,6 ^o C.) - 0,866	Material de más de 400 ^o F. (204 ^o C.) 32,6

Análisis del Residuo

Azufre, % por peso - 0,29	
Relación hidrógeno/carbono átomo/átomo = 1,67	Total 102,7

(a) (lb./100 lbs. (0,453/45,35 kgs) de petróleo crudo de alimentación, sin pérdida).



En lo que se refiere a los datos que anteceden, se nota que cuando se craquean petróleos crudos intactos -- que contienen cantidades considerables de componentes -- aromáticos con altos puntos de ebullición, tales como el

5 asfalto o las asfaltinas, la formación de alquitrán y carbón puede presentar serios problemas. En algunos casos, -- el carbón se deposita en el tubo de craqueo propiamente -- dicho, y en muchos casos, la condensación de alquitranes con puntos altos de ebullición en las cañerías y equipo --

10 colocados más allá del tubo de craqueo produce también -- serios problemas. Esto reza principalmente en casos en -- que el calor se extrae de los vapores que contienen gases craqueados, ya sea en condiciones reguladas a fin de obtener una eficacia óptima o para llegar a cabo los trata---

15 mientos subsiguientes, o en condiciones no reguladas, como, por ejemplo, condiciones impuestas por variaciones severas del clima. Más aún, petróleos crudos de alimentación que contienen una cantidad relativamente grande de azufre pueden presentar serios problemas en lo que se refiere a --

20 la corrosión de la parte interna del tubo de craqueo y --- equipo auxiliar colocado en el extremo de alimentación o -- en el extremo de descarga del tubo de craqueo. La combinación que consiste en utilizar el calor de los gases de la combustión para hacer funcionar la columna de destilación fraccionaria y hacer pasar los productos altamente vaporizados y fraccionados procedentes de la columna al tubo de

25 craqueo, contrarresta en gran parte estos problemas.

Las realizaciones del invento descritas anteriormente, ponen de manifiesto que existen varios factores que --

30 ayudan a obtener las condiciones necesarias para el fun--



6 FEB

cionamiento adecuado del invento. Esto puede apreciarse -
más fácilmente si se toman en cuenta algunos de los ras--
gos distintivos que entran en juego al poner en práctica
el invento y las ventajas que se obtienen.

5 Cuando se utiliza la parte superior del tubo de cra-
queo para precalentar el vapor que se halla a una tempera-
tura relativamente baja y vaporizar el hidrocarburo de --
alimentación, hay que sacrificar por fuerza parte de la -
capacidad del tubo vertical de craqueo. Más aún, a fin de
10 obtener de parte de dicho horno una buena eficacia térmi-
ca sin sacrificar indebidamente la capacidad de los tubos
de craqueo, se hace necesario, a veces, generar una canti-
dad relativamente grande de vapor de exceso, utilizando el
calor disponible en los gases de la combustión que salen
15 de la zona radiante del horno.

Según el presente invento, se ve que no se sacrifi-
ca la capacidad del tubo vertical y que se utiliza la tem-
peratura de los gases de la combustión para obtener un gra-
diente descendente de temperatura mediante permutación de
20 calor con los constituyentes principales que se necesitan
para la reacción de craqueo. Por consiguiente, la genera-
ción de vapor de exceso se disminuye y se utiliza además
mediante permutación de calor para obtener las condicio--
nes óptimas de temperatura necesarias para alimentar los
25 constituyentes principales en el sistema de craqueo. Esta
condición priva respecto del craqueo térmico de hidrocar-
buros normalmente líquidos, así como de hidrocarburos nor-
malmente gaseosos.

La condición más difícil que puede presentarse com-
prende el craqueo de petróleo crudo que contiene una cen-
30



5 tidad considerable de residuos aromáticos o asfálticos, -
con altos puntos de ebullición y una concentración relati-
vamente alta de azufre. Tratándose de esta clase de petró-
leo, la formación de carbón en las superficies internas -
del tubo se convierte frecuentemente en un serio problema.
La condensación de componentes semejantes al alquitrán, -
con altos puntos de ebullición, en el interior de las ca-
ñerías, recipientes, superficies de permutación de calor
y otras piezas semejantes que se dirigen al tubo de cra-
10 queo, presenta también, con frecuencia, un serio proble-
ma. La corrosión de la parte inferior del tubo y/o de las
cañerías de salida y entrada y del equipo, producida por
la presencia de compuestos que contienen azufre, como, --
por ejemplo, el H_2S , o compuestos que contienen otros ---
15 constituyentes inorgánicos nocivos, puede dar lugar tam-
bién a serios problemas.

Estos problemas se contrarrestan o se eliminan se--
gún los principios del presente invento, precalentando y
vaporizando el petróleo crudo, calentando el vapor dilu-
20 yente y recalentando la mezcla de petróleo y vapor median-
te permutación de calor con los gases de la combustión y
luego alimentando la mezcla de petróleo y vapor, ya vapo-
rizada, a los tubos de craqueo, a través de la columna de
destilación fraccionaria. Cuando se necesita hacer tal co-
25 sa, la parte superior de la columna de destilación frac-
cionaria se hace funcionar con una cantidad adicional de
condensado líquido de reflujo a fin de disminuir más aún
la cantidad de coque con punto de ebullición más alto, de
los componentes que forman alquitrán y de los componentes
30 que contienen constituyentes inorgánicos nocivos respecto



del vapor que se alimenta a los tubos de craqueo.

En casi todos los hidrocarburos de alimentación naturales que se obtienen con más frecuencia, la cantidad de azufre que contiene la parte del petróleo con punto de ebullición más alto, es mucho mayor que la que contienen los extremos más livianos. Por lo tanto, la mayor parte del azufre que se halla presente en los hidrocarburos crudos de alimentación, puede concentrarse en dichos residuos en la columna de destilación fraccionaria, y por consiguiente pueden mantenerse alejados del tubo de craqueo y de las cañerías que se dirigen hacia abajo y de los elementos auxiliares.

Los componentes con puntos de ebullición más altos que salen de las zonas de residuos de la columna de destilación fraccionaria, contienen componentes aromáticos que carecen virtualmente de cadenas laterales hidrocarbura-das, componentes aromáticos de cadenas cortas y cadenas laterales relativamente largas y/o anillos nafténicos, naftenos, alcanos de cadena recta o ramificada, alquenos, diolefinas, etc. Los anillos aromáticos no pueden craquearse con el fin de obtener una cantidad considerable de olefinas. Sin embargo, las cadenas laterales no aromáticas, los naftenos, alcanos, alquenos, diolefinas, etc., pueden craquearse y obtenerse una cantidad considerable de las olefinas que se apetecen. Así, pues, se incurre en una pérdida de rendimiento respecto de dichos residuos refractarios a menos que se utilicen medios adecuados para obtener los componentes que se persiguen.

Así, pues, en lo que se refiere al craqueo de petróleo crudo, según el presente invento, los residuos líqui-



dos se someten a una operación de craqueo y separación -
a una temperatura elevada. Se sabe bien que los alcanos,
alquenos, las diolefinas y aún los naftenos se craquean
más rápidamente que lo que se craquea el núcleo del ani-
5 llo aromático. Así, pues, conforme se craquean los gru-
pos anteriores, produciéndose fracciones de menor peso -
molecular, bajan los puntos de ebullición y pueden desti-
larse fácilmente los residuos restantes, para ser acarrea-
dos hacia el vapor que finalmente penetra en el tubo de
10 craqueo, por medio de una cantidad relativamente pequeña
de vapor de destilación recalentado. La vaporización ins-
tantánea parcial, el fraccionamiento, el craqueo de fase
líquida, etc., pueden llevarse a cabo en línea o consecu-
tivamente dentro del horno de craqueo, o en operaciones
15 separadas, no en línea. Esta última disposición incluye -
elementos externos para el calentamiento y craqueo adicio-
nal de los residuos pesados procedentes de la zona de se-
paración, elementos externos para la separación de los -
productos craqueados de peso molecular más bajo o de re-
20 siduos craqueados pesados por un método al vacío, o des-
tilación al vapor o una combinación de ambos métodos, y
elementos que sirven para hacer regresar los productos -
craqueados al aparato de destilación fraccionaria, por -
debajo de la zona de fraccionamiento, pero por encima de
25 la zona de separación. La realización preferida del in-
vento tiene en mira el funcionamiento en línea, utilizan-
do la permutación de calor de los gases de la combustión,
pues en esta forma se obtienen economías óptimas y una -
mejor regulación del método.

30 Los núcleos pueden fabricarse de alcaciones de ace

304056



ro inoxidable, resistentes al calor, como, por ejemplo, -
acero inoxidable tipo 310, estabilizado o sin estabilizar,
u otras aleaciones resistentes al calor como la aleación
Incoloy 800 o la aleación Inconel, o materias cerámicas,
5 o, cuando convenga hacer tal cosa, materias que hacen las
veces de un catalizador respecto de la reacción de cra-
queo. Los núcleos llevan por lo general unos salientes es-
paciados, centradores, colocados por la parte externa de
los núcleos, que pueden consistir en tubos cilíndricos --
10 sencillos, colocados por fuera, o pueden llevar paletas -
desviadoras o formarse volutas por fuera del núcleo a fin
de mejorar la tasa de permutación del calor conductivo. -
El tamaño y la forma del núcleo deben conformarse en todo
sentido con el tamaño interno del tubo de craqueo y con -
15 los requisitos del método. Por lo general, el núcleo se -
diseña de modo que se obtienen tasas altas de permutación
de calor y una tasa baja en lo que se refiere a la forma-
ción de carbón. Sin embargo, debe proveerse también una -
área abierta en corte transversal entre el tubo y el nú-
20 cleo a fin de proporcionar un tiempo de estacionamiento -
óptimo para permitir que se efectúe la reacción de cra-
queo y evitar que la presión descienda en la zona de reac-
ción más allá de los límites de tolerancia. Los espacios
anular utilizados varían entre 0,25 y 1,5 pulgadas (6,350
25 a 38,1 mm.).

Según este invento, las sustancias que se emplean -
como productos de alimentación pueden consistir en hidro-
carburos normalmente gaseosos, tales como el etano, propa-
no, butano, etc., e hidrocarburos líquidos con puntos de
30 ebullición relativamente altos tales como el petróleo cru-

304056



do. La parte de hidrocarburos de alimentación que se alimenta a los tubos de craqueo dotados de núcleos, se vaporiza virtualmente en su totalidad antes de alimentarse a los tubos de craqueo, siendo vaporizados, por lo general, en contacto con una parte o con la totalidad del vapor de dilución empleado en la operación de craqueo. Luego se inyecta por la parte superior de los tubos de craqueo, ya sea antes o después de agregársele el resto del vapor de dilución de craqueo. La relación entre la cantidad de vapor e hidrocarburo que se emplea depende principalmente de las dificultades que se presenten en la vaporización de la sustancia de alimentación, y de los problemas que se presentan debido a la formación de coque y alquitrán en los tubos de craqueo y posteriormente en los dispositivos de enfriamiento y termorrecuperación. Normalmente la relación entre el vapor y el hidrocarburo de alimentación varía entre 0,5 y 3,0 libras (0,276 y 1,36 kg.) de vapor por cada libra (0,453 kg.) de hidrocarburo. Cuando se trata de sustancias de alimentación con un alto punto de ebullición, se utiliza con el método de fraccionamiento en línea, el vapor de dilución de craqueo para disminuir la presión parcial del hidrocarburo de alimentación, y por consiguiente resulta factible fraccionar o vaporizar en parte dichos materiales sin tener que utilizar alambiques al vacío, o grandes cantidades de vapor auxiliar. Además, el vapor disminuye la presión parcial de los reaccionantes y de los productos que se hallan en el tubo de craqueo, con lo que se evitan las reacciones secundarias inconvenientes que producen pérdidas respecto de los productos olefinicos apetecidos, como, por ejemplo, etileno, propileno, bu

304056

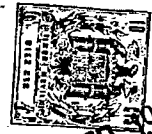


tadienosy butilenos. Por lo general, la temperatura externa del tubo de craqueo varía entre como 1630^o C a 1950^o F. (888 a 1066^o C). Las temperaturas refractarias del horno correspondientes varían entre 2000^o F. y 2250^o F. (1093 a 1232 ^oC.).

5 La relación entre los núcleos y el espacio anular y el tamaño de los tubos es un factor variable. Los núcleos están diseñados de modo que establezcan un equilibrio entre los siguientes requisitos del método; (1) altas tasas de permutación de calor y una tasa baja de deposición de carbón; (2) un tiempo de permanencia adecuado pero mínimo para realizar la reacción de craqueo; y (3) un descenso mínimo de presión, compatible con el requisito (1). La disposición de tubo vertical preferida, aquí descrita, y el empleo de aleaciones que resisten altas temperaturas, tiene la ventaja de poder mantener limpio el equipo y de presentar un número de problemas respecto del funcionamiento. -- Los tubos pueden variar considerablemente en lo que se refiere al tamaño, pudiendo ser, por ejemplo, de 20 a 80 pies (6,09 a 24,38 metros) de largo y de 3 a 16 pulgadas (76,2 a 406,4 mm.) de diámetro interno.

15 Se comprenderá que este invento no se limita a las sustancias de alimentación normalmente líquidas que se mencionan a manera de ejemplo. Otras sustancias de alimentación normalmente líquidas y normalmente gaseosas quedan comprendidas dentro de los alcances y ámbito del invento, y ya sea que la sustancia de alimentación sea normalmente líquida o normalmente gaseosa, siempre se tiene en mira que la totalidad de la sustancia o la parte de ella que penetra en los tubos anulares de craqueo, sea virtualmente evapora-

334000



6 FEB. 1964

5 da, evaporación que debe llevarse a cabo tan eficazmente -
como sea posible dentro de los alcances del invento. El bu-
tano, el propano, el etano y las mezclas gaseosas que con-
tienen estos compuestos, son ejemplos de sustancias de ali-
mentación que difieren con mucho de la nafta o petróleos -
con altos puntos de ebullición.

10 De la descripción que antecede se desprende que son
muchas las ventajas que ofrece el invento, incluso las si-
guientes: altos rendimientos en la producción de olefina a
partir de una gran variedad de hidrocarburos básicos de --
alimentación; producción de gases craqueados que contienen
altas concentraciones de los componentes olefínicos apete-
cidos; disminución en el empleo de energía y en la inver--
sión que se hace para producir las olefinas; y disminución
15 de los problemas que se presentan durante el funcionamien-
to, como, por ejemplo, la formación de carbón o la corro--
sión de los tubos de craqueo y de los otros elementos que
se emplean luego para tratar el gas craqueado.

20 Resulta pues evidente que este invento puede ponerse
en práctica utilizando diversas modificaciones y cambios -
sin apartarse del espíritu y alcance del mismo.

H O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de -
Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

12. - Un aparato para el craqueo térmico de hidrocar-
buros normalmente líquidos y normalmente gaseosos en pre--
30 sencia de vapor, craqueo que se lleva a cabo haciendo pasar

304056



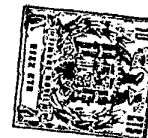
la mezcla vaporizada de vapor e hidrocarburo a través de un horno tubular de craqueo, dotado de uno o más tubos - alargados de craqueo, que se extienden desde el fondo hasta la parte superior del horno, caracterizado por una serie de termopermutadores que se disponen en el canal de humos de horno, por los cuales se hace pasar el hidrocarburo y el vapor a fin de obtener una mezcla vaporizada y recalentada y un núcleo dispuesto dentro del tubo de craqueo de modo que se forma un espacio anular de craqueo - entre el núcleo y la pared del tubo, a través del cual pasa la mezcla vaporizada y recalentada.

22. - Un aparato, según la reivindicación 1, caracterizado además por el hecho de que la serie de termopermutadores comprende un intercambiador de vaporización que sirve para vaporizar el hidrocarburo en presencia de vapor y un permutador de recalentamiento, desde el cual se pasa la mezcla al espacio anular de craqueo del horno.

32. - Un aparato, según la reivindicación 2, caracterizado además por el hecho de que el termopermutador de recalentamiento tiene una zona a través de la cual se hace pasar el vapor y desde la cual se conduce al fondo del núcleo en el espacio anular de craqueo.

42. - Un aparato, según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado además por el hecho de que la serie de termopermutadores comprende un permutador de precalentamiento para el hidrocarburo y un termopermutador de enfriamiento para los gases de la combustión, que van antepuestos al intercambiador de vaporización.

52. - Un aparato, según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado además por el hecho de que la serie de termo



permutadores comprende un aparato de destilación fraccio-
naria que sirve para tratar el petróleo crudo, quitándo-
le los componentes con altos puntos de ebullición y a tra-
vés del cual pasa el hidrocarburo después de haber pasaa
do por el intercambiador de vaporización, haciéndose pa-
sar la mezcla de hidrocarburo y vapor desde el aparato de
destilación fraccionaria al permutador de recalentamiento.

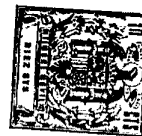
62. - Un aparato, según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado además por el hecho de -
que el aparato de destilación fraccionaria comprende una
zona de fraccionamiento dotada de un sistema de reflujo -
que sirve para quitar los componentes con altos puntos de
ebullición.

72. - Un aparato, según la reivindicación 6, carac-
terizado además por el hecho de que el aparato de fraccio-
namiento comprende una zona de separación primaria que --
sirve para separar los componentes residuales con puntos -
bajos de ebullición de los hidrocarburos líquidos con pun-
tos de ebullición más altos.

82. - Aparato, según la reivindicación 6, caracteriza-
do además por el hecho de que el aparato de destilación -
fraccionaria comprende elementos de reacción para el cra-
queo líquido de los residuos líquidos, sin vaporizar, de
los hidrocarburos, y una zona de separación secundaria que
sirve para quitar los productos craqueados y obtener los -
residuos asfálticos junto con la mezcla de hidrocarburo y
vapor en forma de un producto de evaporación.

92. - Un aparato, según la reivindicación 6, caracte-
rizado además por el hecho de que el aparato de destilación
fraccionaria comprende elementos externos que sirven para -

304056



calentar y craquear adicionalmente los residuos pesados -
procedentes de la zona de separación a fin de separar los
productos craqueados de bajo peso molecular de los resi--
duos pesados ya craqueados y elementos que sirven para ha-
5 cer regresar los productos craqueados al aparato de desti-
lación fraccionaria, penetrando en un punto colocado por -
debajo de la zona de fraccionamiento pero por encima de la
zona de destilación estabilizadora.

10 10ª. - Un aparato, según cualquiera de las reivindi-
caciones 6 a 9, caracterizado además por el hecho de pro--
porcionarse medios para separar por destilación con vapor
los componentes de hidrocarburo con puntos de ebullición
más bajos de los residuos pesados craqueados y conducir -
hacia arriba dichos componentes a través del aparato de -
15 fraccionamiento, a fin de mezclarlos con los vapores que
pasan hacia los tubos de craqueo.

20 11ª. - Un método para craquear térmicamente hidrocar-
buros normalmente líquidos y normalmente gaseosos en pre-
sencia de vapor, en el que la mezcla vaporizada de vapor e
hidrocarburo se pasa a través de una zona de craqueo de un
horno tubular, caracterizado por el hecho de que dicha mez-
cla se vaporiza mediante permutación de calor con los gases
de la combustión del horno, se recalienta a una temperatu-
ra de como 800 a como 1200ª F. (427 a 649ª C) mediante per-
mutación de calor con los gases de la combustión y luego se
25 pasa a través de una zona de craqueo alargada cuyo corte --
transversal es de forma anular.

30 12ª. - Un método, según la reivindicación 11, caracte-
rizado por el hecho de que el vapor adicional se calienta a
una temperatura de como 1400 a como 1800ª F. (760 a como -

304056



9822 C.) mediante permutación de calor con los gases de la combustión y se hace pasar hacia arriba a través de la pared interna de la zona anular de craqueo.

5 132. - Un método, según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado además por el hecho de que el calor que sirve para vaporizar la mezcla de hidrocarburo y vapor se obtiene haciendo pasar agua en relación de permutación de calor con los gases calientes de la combustión.

10 142. - Un método, según la reivindicación 11, caracterizado además por el hecho de que la mezcla vaporizada se fracciona, luego se recalienta y se pasa a través de la zona anular de craqueo.

15 152. - Aparato para el craqueo térmico de hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente gaseosos en presencia de vapor.

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

20 Esta Memoria consta de veintiocho hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

6 FEB. 1965

P. A. Alberto de Elorza
Por Poder

304056

MCR/
M. S.



304056

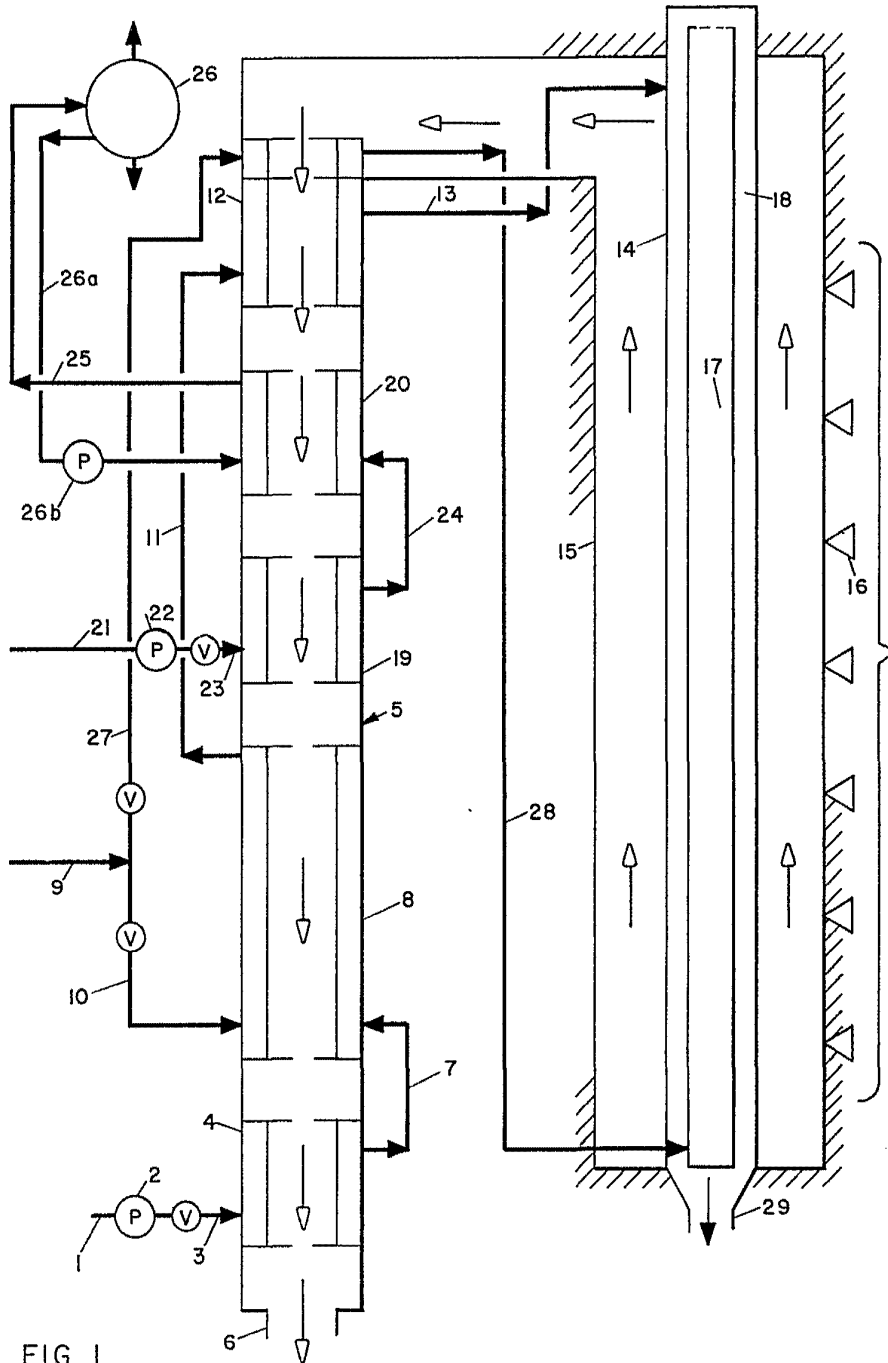


FIG. 1

Carl
Alberic
Pat. Eng.



304656

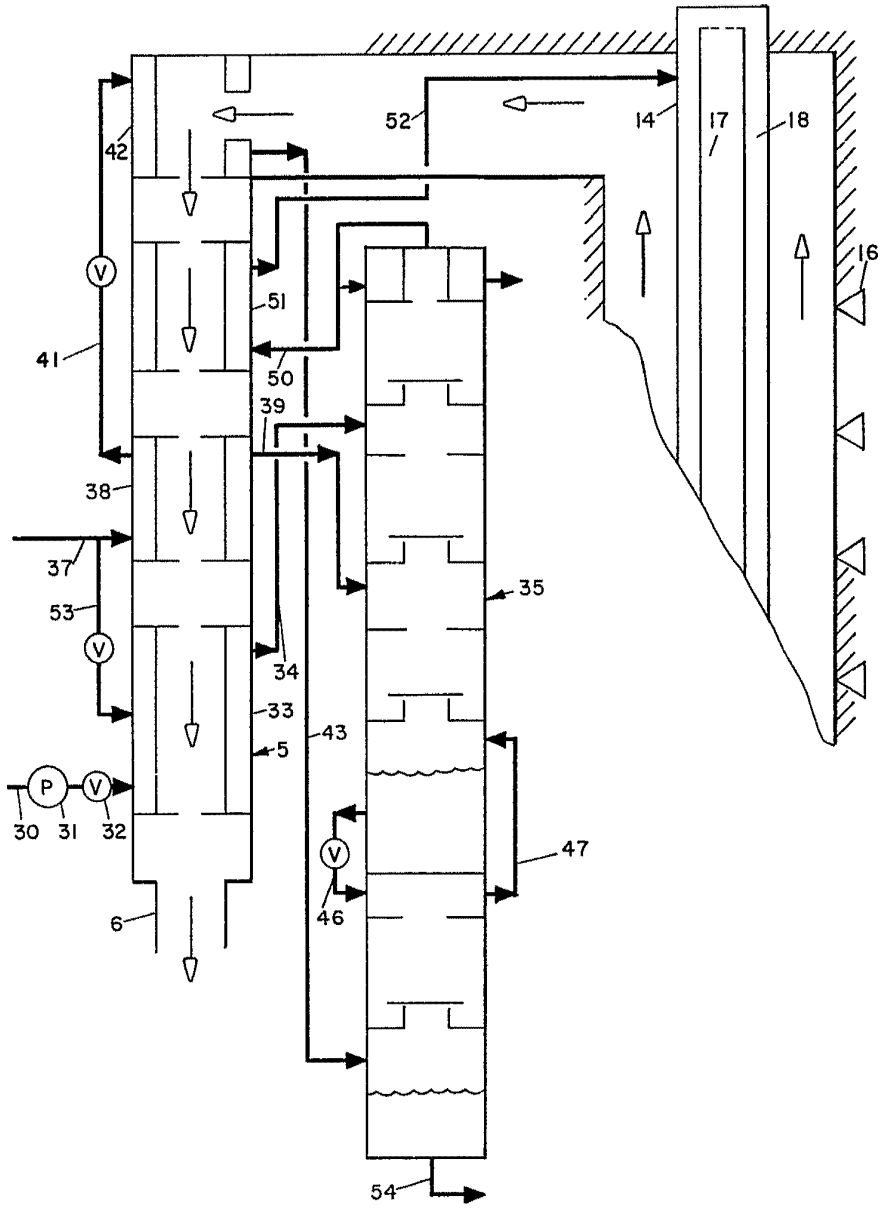


FIG. 2

Handwritten signature or initials.