

323632



PATENTE DE INVENCION

O. Z. 23 393

323632

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LAS REACCIONES  
SECUNDARIAS EN LOS GASES DE CRACKING."

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en: Ludwigshafen/Rhein,  
República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para evitar las reacciones secundarias en los gases de cracking procedentes de la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o hidrocarburos líquidos evaporables en un tubo de cracking, a tempera-

5.

323632

- 2 -



- turas superiores a 750°C, y enfriamiento rápido de los gases craqueados en un refrigerador monotubular.
- Es conocida la obtención de olefinas a partir de hidrocarburos gaseosos o de hidrocarburos líquidos completamente evaporables, los cuales se someten, en forma de una mezcla con vapor de agua, a un proceso de descomposición térmica a temperaturas superiores a 750°C, proceso que se realiza en tubos metálicos con calentamiento exterior. Este método permite obtener gases craqueados ricos en hidrocarburos olefínicos
5. de bajo peso molecular, tales como etileno y propileno, y que contienen además olefinas superiores así como diolefinas y otros productos de cracking. Para evitar reacciones secundarias, es preciso enfriar rápidamente la mezcla de gases que es muy reactiva. En la técnica industrial, este enfriamiento se consigue mediante inyección directa de agentes frigoríficos, por ejemplo hidrocarburos líquidos, en el gas craqueado caliente, o mediante refrigeración indirecta, por ejemplo con ayuda de agua, en un refrigerador especial para gases de cracking. Gracias a la posibilidad ofrecida por los refrigeradores especiales para gases de cracking, de obtener vapores valiosos de alta presión, y a la consiguiente rentabilidad económica asegurada en el caso de su empleo, éstos refrigeradores son a menudo los aparatos de refrigeración preferidos en la técnica.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Por regla general, el enfriamiento de los gases craqueados se verifica en una instalación de refrigeración situada al exterior del horno de cracking, en cuyo caso la unión del tubo de cracking con la instalación de refrigeración la constituye un conducto no calentado ni refrigerado.
30. En esta pieza de conexión no calentada ni refrige-



rada los gases craqueados calientes producen reacciones secundarias desfavorables, cuya frecuencia y violencia aumentan progresivamente con la prolongación del período de permanencia de los gases craqueados calientes en ésta pieza de conexión.

5.

Durante éstas reacciones secundarias en parte adiabáticas, los gases craqueados se transforman en productos de menos valor, por ejemplo en carbono, el cual se deposita en las paredes en forma de coque, ó en aceites de cracking pesados, y sobre todo en gases, tales como metano ó hidrógeno.

10.

La desventaja de éstos depósitos de coque reside en el estrechamiento de la pieza de empalme entre el tubo de cracking calentado y la instalación de refrigeración, y por lo tanto, en un aumento de la presión en la salida del tubo de cracking, lo cual altera de manera desfavorable las condiciones del cracking y conduce a rendimientos disminuidos de olefinas.

15.

La formación desfavorable de metano ó hidrógeno conduce además a un aumento de la relación en peso de metano ó hidrógeno (gas seco) a etileno, lo cual significa que la instalación de separación en la que entran los gases craqueados y enfriados y que funciona a bajas temperaturas, debe tener dimensiones agrandadas; además ésta instalación de separación requiere también más cantidad de energía para su funcionamiento, ya que el gas seco atraviesa la instalación de separación entera como carga inútil y es el último de los componentes que se separan de los gases de cracking.

25.

Encontróse, sin embargo, que éstos inconvenien

30.



- tes no aparecen en la obtención de olefinas de bajo peso molecular, particularmente etileno, mediante descomposición térmica de hidrocarburo alifático gaseoso y/o hidrocarburos alifáticos líquidos evaporables con un grado de ebullición límite inferior a 300°C, a temperaturas superiores a 750°C, preferentemente entre aproximadamente 800 y 900°C, y enfriamiento consecutivo de los gases craqueados en una instalación de refrigeración a temperaturas inferiores a 400°C, preferentemente inferiores a 350°C, si se emplea un refrigerador monotubular como instalación de refrigeración de los gases craqueados salientes del tubo de cracking, y se utiliza una pieza de conexión no calentada ni refrigerada entre el tubo de cracking y la instalación de refrigeración tan pequeña que el período de permanencia de los gases craqueados en esta pieza de conexión es inferior a 0,01 seg, preferentemente inferior a 0,005 seg.
- 5.
- 10.
- 15.

- Entre las olefinas de bajo peso molecular obtenidas en la aplicación de la presente invención figuran por ejemplo el propileno, el butileno, el butadieno y sobre todo el etileno. En lo que respecta a los hidrocarburos gaseosos y/o líquidos evaporables a descomponer, entran en consideración los hidrocarburos ó mezclas de hidrocarburos con un número de carbonos de C<sub>2</sub> hasta C<sub>16</sub>, preferentemente C<sub>2</sub> hasta C<sub>10</sub>, y con una zona de ebullición de hasta 300°C, preferentemente hasta 200°C.
- 20.
- 25.

- Al realizar el procedimiento conforme a la presente invención, la pieza de conexión no calentada ni refrigerada entre el tubo de cracking y el refrigerador monotubular se mantiene pequeña mediante el mayor acercamiento posible del refrigerador al tubo de cracking, siendo en
- 30.

26 FEB. 1968

- 5 -

323632



- éste respecto conveniente que la conexión del tubo de cracking con el tubo de refrigeración se sitúe incluso en la misma mampostería del horno, ó, en parte, en el hogar del horno. En vista del hecho de que por regla general el diámetro del tubo de refrigeración del refrigerador monotubular debe tener una sección transversal mayor que el diámetro del tubo de cracking para mantener pequeña la presión de los gases craqueados en el momento de su entrada en el tubo de refrigeración, conviene en muchos casos emplear una pieza intermedia de ensanchamiento delgada de forma cónica.
- 5.
- 10.

- En el caso de estar situada la conexión del tubo de cracking con el tubo de refrigeración en parte en el mismo hogar del horno, la zona no calentada ni refrigerada resulta mínima, con lo cual también el período de permanencia de los gases craqueados en un estado no calentado ni refrigerado puede ser mínimo é incluso nulo. Se obtienen resultados particularmente buenos y facilidades excelentes en cuanto a una realización particularmente económica y rentable del procedimiento, si se opera con un refrigerador monotubular acortado seguido de un refrigerador de varios tubos, en cuyo caso los gases salientes del refrigerador de varios tubos presentan una temperatura comprendida entre 300 y 400°C.
- 15.
- 20.

- No hay tampoco inconveniente en unir dos ó varios tubos de cracking con un refrigerador monotubular, en cuyo caso conviene reunir primero dos ó varios tubos de cracking en el mismo horno de cracking y unir el conjunto luego, en la forma y manera descritas, con el refrigerador monotubular.
- 25.

- En todo caso es preciso que los gases craqueados se enfríen rápidamente, en el refrigerador, a 400°C, preferentemente a 350°C. A esta temperatura ya no se verifican
- 30.

323632

- 6 -

26 FEB



prácticamente reacciones posteriores.

El procedimiento propiamente dicho conforme a la presente invención se realiza por ejemplo de la siguiente manera: A una temperatura de 800 a 900°C se descompone una

5. mezcla de hidrocarburos, por ejemplo bencina ligera, con un intervalo de ebullición de 35 a 170°C, con ayuda de vapor de agua cuya cantidad en peso asciende a 0,4 hasta 0,8 veces, preferentemente de 0,5 a 0,6 veces la cantidad de la mezcla de hidrocarburos. El caudal de paso en el refrigerador es superior a 20 kg/m<sup>3</sup> seg y comprendido convenientemente entre 40 y 100 kg/m<sup>3</sup> seg. En el refrigerador monotubular se verifica luego el enfriamiento, a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C, proceso que se realiza convenientemente en un refrigerador monotubular de unos 100 a 175 mm de diámetro interior y de unos 30 a 60 m de longitud del ser-  
10. pentín de refrigeración.  
15.

En este caso, la velocidad de paso de los gases craqueados en el refrigerador asciende a unos 40 a 120 m/seg, respecto a las condiciones NTP. En la forma preferida de

20. realizar el procedimiento de la presente invención, es decir operando con un refrigerador monotubular seguido de un refrigerador de varios tubos, puede utilizarse un refrigerador monotubular muy acortado cuya longitud puede estar comprendida por ejemplo entre unos 2 y 10 m. Este tamaño basta para enfriar los gases craqueados primero rápidamente en  
25. unos 100 a 200°C, después de lo cual son enfriados, en el refrigerador de varios tubos, a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C. Un refrigerador de varios tubos apropiado está integrado por ejemplo por varios tubos rectos dispuestos en paralelo uno al lado del otro, y a través de los  
30. cuales pasan los gases craqueados, pudiendo el medio de re-



frigeración, por ejemplo agua, encontrarse alrededor de cada uno de los tubos, por separado, ó rodear el conjunto de éstos tubos. Los tubos a través de los cuales corren los gases craqueados ván unidos uno con otro mediante piezas de disposición adecuada, en la entrada y salida de los gases, por ejemplo mediante un fondo de tubos apropiado.

- El procedimiento conforme a la presente invención presenta la ventaja de que son evitados los depósitos de coque y de que se consigue una relación en peso particularmente ventajosa entre el metano é hidrógeno (gas seco) y el etileno, lo cual significa que, en el caso de operar conforme al método de la presente invención, basta una instalación de separación de los gases craqueados de dimensiones relativamente pequeñas para obtener un rendimiento definido de etileno, siendo además también reducida la cantidad de energía necesaria para la separación de los gases de cracking. De ésta manera se consigue, con condiciones constantes en el horno de cracking, una relación en peso de gas seco a etileno la cual es en un 10 % inferior a la relación obtenida en el caso de un período de permanencia de por ejemplo 0,05 seg. en una pieza intermedia no calentada ni refrigerada, es decir que la instalación de separación de los gases puede tener dimensiones disminuídas y funcionar con menos cantidad de energía.

La utilización de un refrigerador monotubular, en vez de un refrigerador de varios tubos, dispuesto inmediatamente detrás del tubo de cracking presenta ventajas considerables. En el tránsito desde el tubo de cracking a un refrigerador de varios tubos de diámetro mucho mayor,

323632-8-

26 FEB 1967



- se forma, en el cono de empalme una multitud de remolinos los cuales provocan considerables depósitos de coque, a consecuencia del período de permanencia más prolongada debido a su vez a un proceso de re-mezclamiento local (es decir, debido a los remolinos, el material ya enfriado parcialmente se mezcla con el material caliente saliente del tubo de cracking). En cambio, en el tránsito desde el refrigerador monotubular el refrigerador de varios tubos, el llamado cono de unión, no se forman depósitos de productos de condensación, ya que en el refrigerador monotubular dispuesto delante del refrigerador de varios tubos, la temperatura de los gases craqueados es disminuída por ejemplo en 200°C, gracias a lo cual resulta impedida toda aparición de reacciones de condensación.
5. Las figuras 1 hasta 3 representan tres formas distintas de llevar a cabo el procedimiento conforme a la presente invención.

10. La figura 1 muestra un refrigerador monotubular, la figura 2 representa un refrigerador monotubular conectado con una caldera de varios tubos, y la figura 3 es un diseño detallado de la incorporación del refrigerador monotubular en la mampostería del horno de cracking.

15. En las figuras 1 y 2, la mezcla precalentada de hidro-carburos y vapor de agua entra en el horno de cracking (2) por medio del conducto (1) y atraviesa luego los tubos de cracking (3). El horno de cracking (2) está cercado de una camisa mamposteada (4), en cuyas paredes (5) se encuentran los dispositivos de calefacción (6).

20. En la figura 1, el gas de cracking atraviesa los tubos (3) y es enfriado a continuación en el refrigerador



monotubular (7) dispuesto detrás del horno. El diámetro interior del refrigerador (7) asciende convenientemente al doble del diámetro interior de los tubos de cracking (3). El conducto (10) lleva el gas a la instalación de separación en donde es sometido a los tratamientos ulteriores adecuados.

5. La pieza de ensanchamiento (11) de forma convenientemente cónica situada entre el refrigerador (7) y el tubo (3) se encuentra incorporada en la mampostería de la

10. camisa del horno, de modo que cada parte de los tubos en el horno hasta el punto de contacto con la zona de refrigeración del refrigerador (7) recibe un mismo calentamiento uniforme y que los gases craqueados son refrigerados inmediatamente en el momento mismo de salir del hogar y entrar en la zona de ensanchamiento (11). El agua de refrigeración procedente del colector de vapores (15) es introducida en la camisa del refrigerador por medio de los dos tubos de caída (13), mientras que el vapor formado asciende por el conducto elevador (12) para entrar en el recipiente de vapores (15) y salir finalmente a través del conducto (14) con una presión de 125 atms. rel.

15. En el caso de utilizar un refrigerador monotubular seguido de un refrigerador de varios tubos, conforme a la figura 2, la mezcla precalentada de hidrocarburos y vapor de agua atraviesa el horno de cracking en las mismas condiciones arriba descritas. Después de atravesados los

20. tubos (3), el gas craqueado es enfriado en las dos instalaciones de refrigeración (7 y 9). Al salir el gas del refrigerador (7) entra, a través de una pieza intermedia cónica (8), en el refrigerador de varios tubos (9) y se

25.

30.



lleva luego, por medio del conducto (10), a la instalación de separación de los gases craqueados. La introducción del agua de refrigeración se verifica de forma análoga a la representada en la figura 1.

5. La figura 3 muestra la pieza de ensanchamiento cónica que une el tubo de cracking (3) con el refrigerador monotubular. Esta pieza de ensanchamiento se encuentra incorporada en la mampostería (4) del horno de cracking (5) y vá cercada de una camisa en la que se introduce agua por medio del conducto 13.

EJEMPLO.=

- 3.700 kg/hora de bencina ligera con un intervalo de ebullición de 35 a 170°C se mezclan con 1.850 kg/hora de vapor de agua, se calientan a 600°C y se someten luego a un proceso de descomposición térmica a temperaturas ascendentes hasta 860°C. El período de permanencia de la mezcla de reacción caliente -contado desde el comienzo de la reacción de cracking hasta el comienzo del enfriamiento- está comprendido entre 0,2 y 0,4 seg. respecto al volumen efectivo de los gases de cracking en el otro extremo del serpentín de cracking calentado. Los gases craqueados calientes de 860°C son enfriados inmediatamente al salir del serpentín de cracking calentado en el hogar del horno.

25. En el caso de operar conforme al sistema representado en las figuras 1 hasta 3, los gases craqueados de 860°C salen del serpentín de cracking calentado y entran inmediatamente en el tubo de refrigeración, en donde son enfriados a una temperatura de 350°C; después de enfriados, en otra instalación de refrigeración, a 200°C, los gases se someten



a los procesos usuales de separación. El período de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de tránsito no calentada ni refrigerada es inferior a 0,005 seg.

5. Esta forma de operar permite obtener 1,085 kg/hora de etileno puro, en el caso de funcionar los aparatos sin interrupciones.

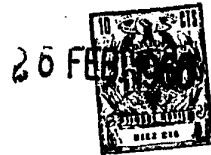
10. La supresión de reacciones secundarias desfavorables en los conductos de conexión no calentados ni refrigerados facilita la obtención de una relación en peso particularmente ventajosa de gas seco a etileno, se decir que se consigue una relación en aproximadamente un 10 % en peso inferior a la que se obtiene en el caso de utilizar el conducto de unión hasta ahora empleado entre el tubo de cracking y el refrigerador de los gases craqueados.

15.

#### N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LAS REACCIONES SECUNDARIAS EN LOS GASES DE CRACKING", caracterizandose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para evitar las reacciones secundarias en los gases de cracking, procedentes de la descomposición térmica de los hidrocarburos alifáticos que tengan un límite de ebullición inferior a 300°C, destinados a la obtención de olefinas de bajo peso molecular y craqueados en un tubo, a temperaturas superiores a 750°C, caracterizado por
- 30.



- que dichos gases de cracking se refrigeran inmediatamente a temperaturas inferiores a 400°C, en un refrigerador monotubular, empleándose una pieza de conexión, entre el tubo de cracking y la instalación de refrigeración, tan pequeña que
5. el período de permanencia de los gases craqueados en esta pieza de conexión sea inferior a 0,01 segundos.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el período de permanencia de los gases craqueados en la pieza de conexión es inferior a 0,005 segundos.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los gases de cracking alcanzan temperaturas comprendidas entre 800 y 900°C, después de lo cual dichos gases se enfrían a una temperatura inferior a 350°C.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la refrigeración de los gases, a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C, se conducen a través de un refrigerador multitubular dispuesto detrás del refrigerador monotubular inmediato al tubo de cracking.
20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el refrigerador monotubular tiene un diámetro interior mayor que el diámetro inferior del tubo de cracking, estando constituida la unión entre ambos tubos por una unión cónica acoplada en la manpostería de la camisa del
25. horno.
- 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se unen a un mismo refrigerador monotubular dos ó varios tubos de cracking.
30. 7ª.- "Procedimiento para evitar las reacciones secundarias en los gases de cracking"; tal y como queda substan

- 13 - 323632



FEB. 1966

cialmente descrito en la presente memoria, y dibujos .

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BAIISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT

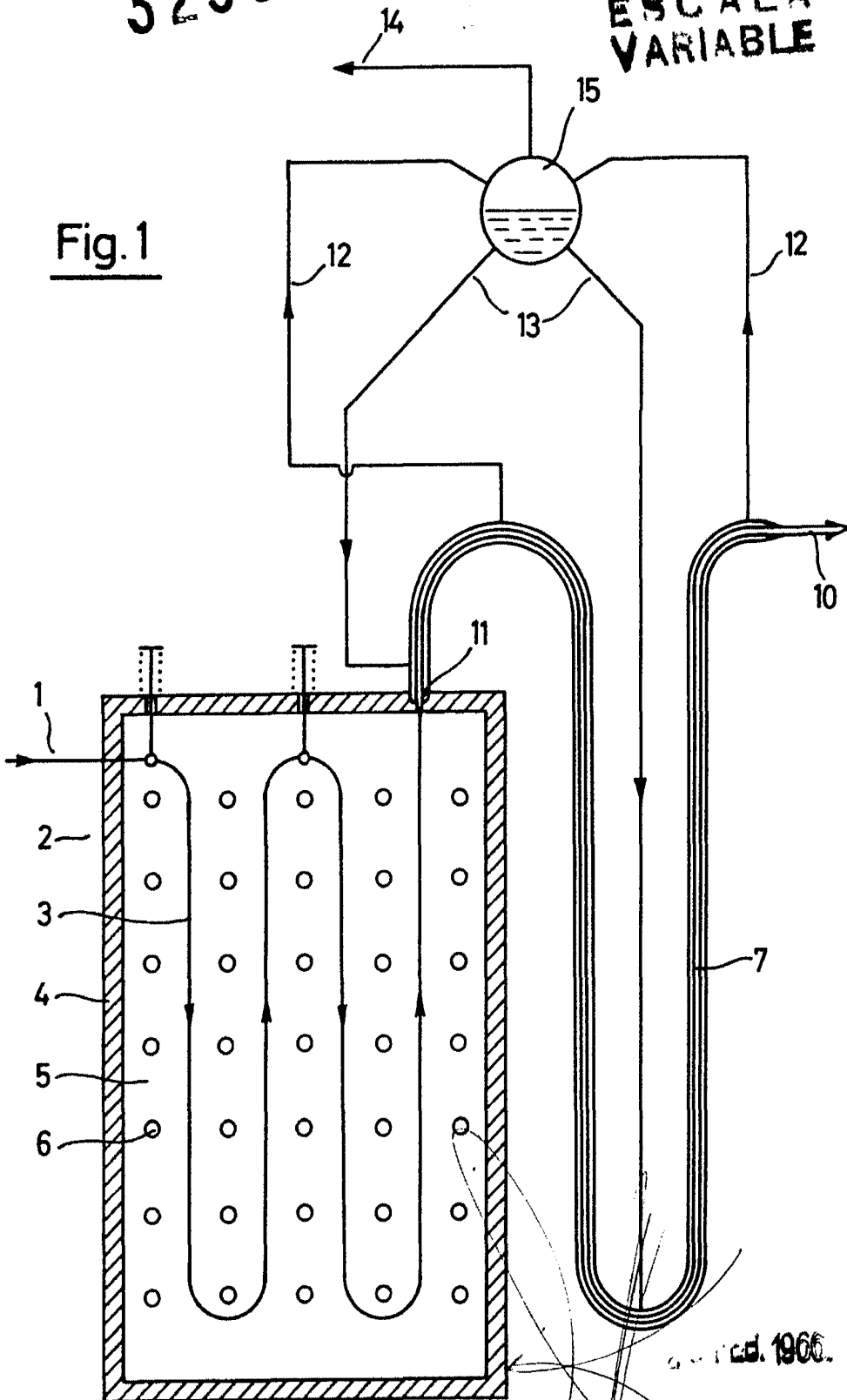
J. GOMEZ ACEDO Y MODET  
p. p. Firmado: E. Hernández Ruiz

26 FEB. 1966

323632

ESCALA  
VARIABLE

Fig. 1



365

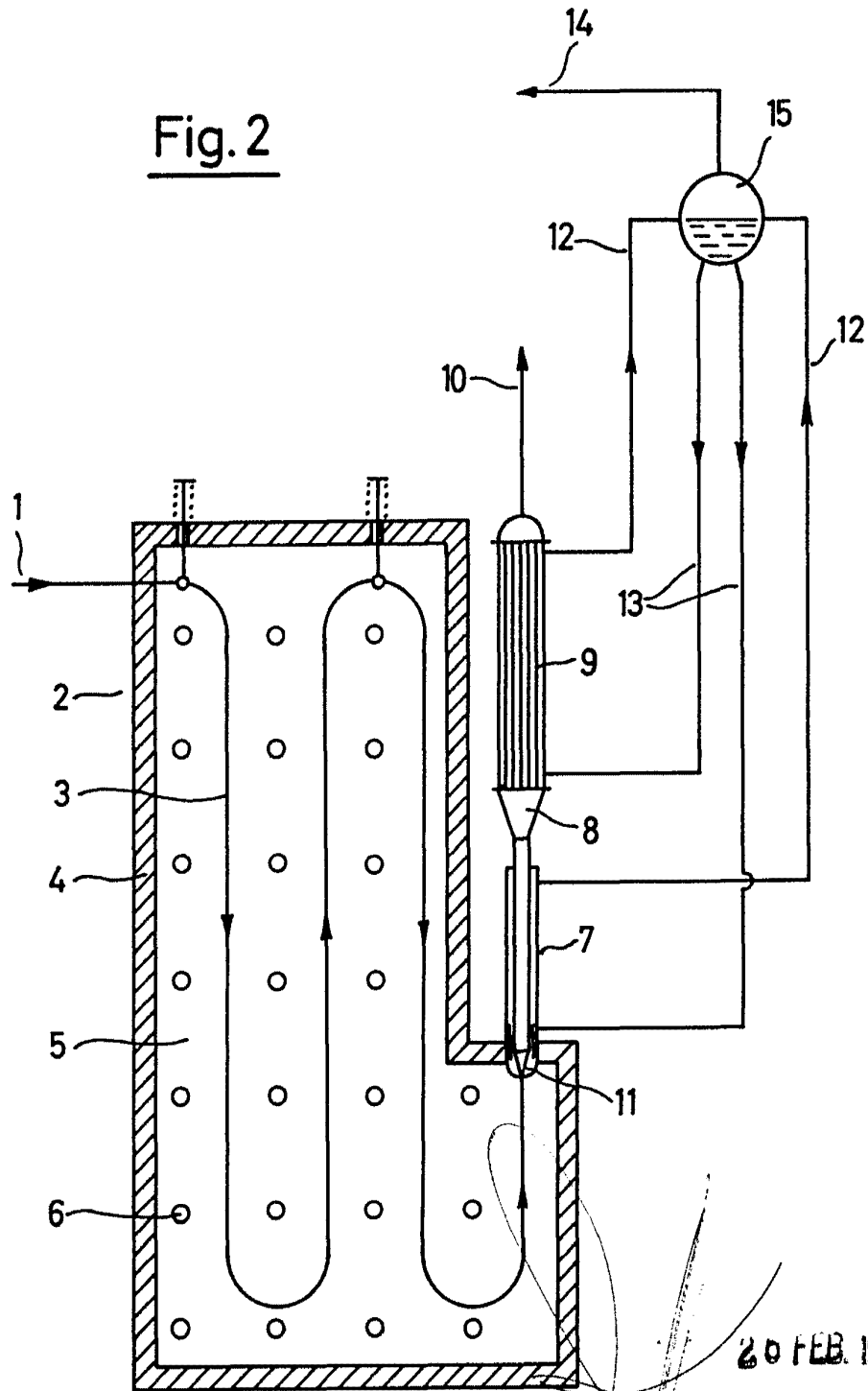
Patented 1906.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ  
Hernandez Rutz

323632

ESCALA  
VARIABLE

Fig. 2

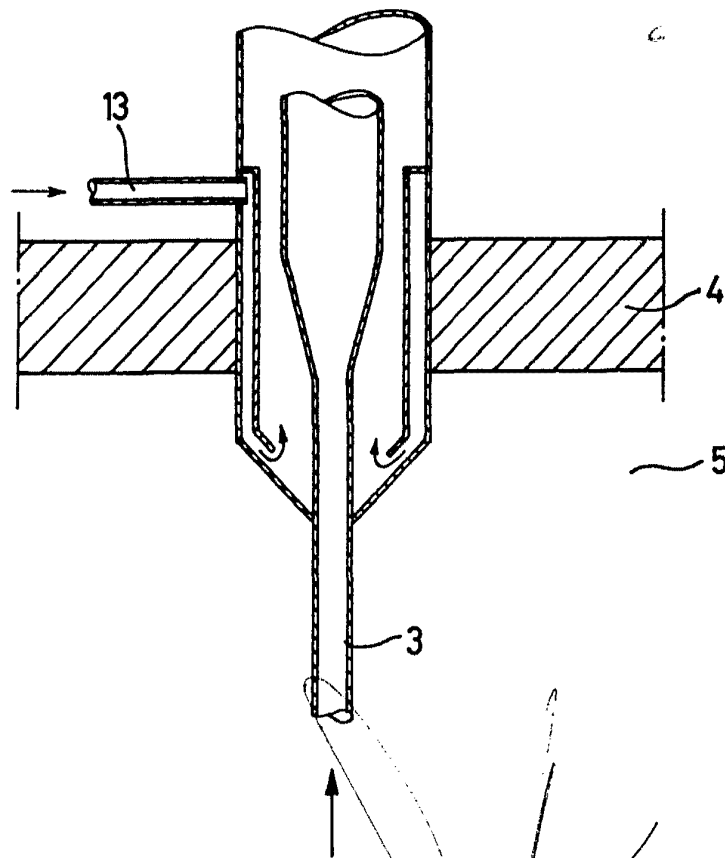


20 FEB. 1906

Ma...  
K. GOMET  
P. F.  
MODET

ESCALA  
VARIABLE

Fig. 3



Madrid 20 FEB. 1968  
J. GOMEZ ACERO Y MODET