

20 M



326939

P-31.955

P/488-I.62

MEMORIA DESCRIPTIVA

326939

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 385 Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CRAQUIZACION TERMICA DE UNA ALIMENTACION HIDROCARBONADA, CON VAPOR DE AGUA DE DILUCION".

=====

Este invento se refiere generalmente a la conversión de hidrocarburos, y más particularmente, a un procedimiento mejorado para producir etileno a partir de tales hidrocarburos. El procedimiento según el invento está caracterizado por mayores velocidades de conversión, menor coquización, mayor formación de etileno y operación más económica, incluyendo menos tiempo de parada.

5

El invento comprende mezclar la alimentación hidrocarbonada con propileno reciclado y vapor de agua de dilución, hacer pasar la mezcla a través de un calentador de

10

326939

20



5 pirólisis en no más de 1 segundo, retirar el efluente al menos a aproximadamente 816°C y enfriarlo hasta por debajo de aproximadamente 538°C, separar etileno y propileno y reciclar al menos parte del último. El rápido calentamiento en un corto tiempo de permanencia requiere un flujo de calor significativamente mayor en el calentador de pirólisis.

10 En el craqueo de una alimentación hidrocarbonada, tal como una nafta cruda para la producción de etileno, se producen inevitablemente cantidades significativas de propileno. Cuando no existe una necesidad independiente en el mercado para el propileno, ha sido costumbre quemar esta fracción de la nafta craquizada como gas combustible, o hacerla pasar a una unidad de hidrogenación. Se retira de la última un producto de propano y éste es craquizado generalmente en un
15 horno separado bajo condiciones controladas para producir una cantidad máxima de etileno. La reciclación de propileno al horno de craquización de nafta ha estado limitada a cantidades muy pequeñas o, en la mayor parte de los casos, ha sido evitada totalmente, debido a la coquización aumentada
20 en los tubos del horno causada por éste, con el acortamiento resultante de la duración de trabajo del horno.

25 La velocidad de conversión de una alimentación de nafta en una operación de craquización pirolítica aumenta con temperaturas crecientes. Por otra parte, a las temperaturas en que tiene lugar al menos una velocidad de conversión satisfactoria, aproximadamente 760°C, los productos de reacción son objeto de reacciones de polimerización y de condensación, cuyas reacciones son altamente exotérmicas. Se prefiere así un corto tiempo de permanencia a la temperatura de
30 reacción. La dilución del material de alimentación con vapor



de agua reduce la presión parcial de hidrocarburo y reduce la formación de coque, y es una práctica común la dilución de aproximadamente 30-50%. Adicionalmente, el vapor de agua sirve para mantener la velocidad lineal de la alimentación hidrocarbonada en el máximo para la conversión deseada, reduciendo de esta manera la formación de carbono y otras reacciones secundarias. Un rápido enfriamiento por debajo de aproximadamente 538°C, fuera del horno, para evitar reacciones de polimerización, resulta así una práctica común.

La velocidad de conversión de la nafta indica que cantidad del material crudo está reaccionando, pero los productos de reacción contienen una variedad de compuestos que oscilan entre productos de cola ligeros y alquitranes y productos aromáticos y, tal como se indica anteriormente, incluye cantidades sustanciales de propileno. La selectividad de la reacción para producir el producto deseado es muy importante. Así, cualquier método de craquización que produzca más etileno y menos propileno, y que evite los problemas de coquización arriba indicados, desarrollará economías sustanciales.

Por ésto es un objeto general del presente invento crear un procedimiento para la conversión de alimentaciones hidrocarbonadas que es generalmente más eficaz y económico que las prácticas de la técnica anterior.

Otro objeto del presente invento es crear un procedimiento para producir etileno, en el que el etileno total producido para una velocidad dada de conversión es mayor que lo que ha sido posible hasta ahora.

Otro objeto más del invento es crear un procedimiento para aumentar el rendimiento de etileno y dismi-

326939

20



nuir el propileno neto sin aumentar la formación de coque.

Todavía otro objeto más del presente invento es crear un procedimiento para producir etileno por pirólisis en un horno de craquización en el que sustancialmente todo el propileno producido puede ser reciclado directamente al horno de craquización sin rápida coquización de los tubos de tratamiento.

Otros diversos objetos y ventajas del invento resultarán evidentes en el curso de la siguiente descripción de una realización del mismo, y los nuevos aspectos serán particularmente establecidos en conexión con las reivindicaciones anejas.

Tal como se ha indicado anteriormente, la eficacia de una operación dada de craquización depende de un cierto número de factores, entre los cuales los principales son el tiempo de permanencia, la temperatura del gas de salida, el flujo de calor y la proporción de vapor de agua a hidrocarburo. La eficacia de la operación es juzgada por la salida de etileno para una entrada dada de energía.

Aunque un técnico en la materia podría esperar lógicamente que una mayor entrada de energía (es decir flujo de calor), un menor tiempo de permanencia y una mayor temperatura del gas de salida aumentarían la velocidad de conversión, éste esperaría también que disminuyese la eficacia térmica y la selectividad.

El presente invento está basado, al menos en parte, en el descubrimiento de que con un flujo de calor aumentado muy sustancialmente y con una reducción todavía más sustancial en el tiempo de permanencia, la velocidad de conversión aumenta algo, tal como se podría esperar, pero contrariamente a lo



esperado, se aumenta también la selectividad en etileno. Además, se ha descubierto que se puede lograr un rendimiento mejorado en etileno sin ningún aumento en la coquización, y una recuperación de cantidades sustanciales de benceno, reciclando hasta el 100% de la fracción de propileno recuperado a la alimentación. Así, el propileno reciclado, en una cantidad hasta de 25% de la alimentación combinada pero preferiblemente de aproximadamente 10-20% será convertido en parte en etileno y en parte en benceno. De esta manera, los rendimientos en etileno pueden ser aumentados hasta en un 10%, y puede ser recuperada una cantidad sustancial de benceno. Al mismo tiempo, se elimina la necesidad de una unidad separada de hidrogenación y de un horno, de craquización para disponer de la fracción de propileno.

Brevemente, el procedimiento del invento se puede llevar a cabo, por ejemplo, con una mezcla cruda de nafta y propileno introducida en un calentador de pirólisis, con un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,4 a 0,6 segundos, comparado con 2,4 o 2,5 segundo en unidades convencionales. El flujo de calor hacia los tubos es de aproximadamente 54-109 Mkal/hora por m^2 de superficie de tubo, comparado con 13-40 Mkal/hora por m^2 convencionalmente empleado. Estos niveles son para tubos aproximadamente de 7,5 a 15,2 cm de diámetro exterior. La temperatura del gas de salida es aproximadamente 38°C mayor que la normal, es decir de 816°C a 871°C. Así, de acuerdo con el invento, el tiempo de permanencia es aproximadamente 1/5 parte del empleado en operaciones convencionales y el flujo de calor es 2 a 6 veces mayor. Estos cambios en los parámetros operativos, sin embargo, dan como resultado una operación más eficaz y más económica. Aumenta

326939

20 M



la selectividad en etileno, con una conversión dada. Aunque se gasta más combustible de acuerdo con el invento, la energía es susceptible de recuperarse en una gran extensión en intercambiadores de calor después de la pirólisis.

5 La operación de acuerdo con el invento produce también economías en la construcción y mantenimiento del calentador de pirólisis. Así, mientras que un calentador convencional puede requerir un serpentín de tratamiento de 206 metros, un calentador para su utilización en el presente in-
10 vento puede requerir solo un serpentín de 61 metros, como resultado de los mayores flujos de calor y más cortos tiempos de permanencia implicados.

 Se ha encontrado que, juntamente con una selectividad aumentada hacia la producción de etileno, la produc-
15 ción de precursores del coque disminuye correspondientemente. Este aspecto permite a un horno dado trabajar durante períodos más largos. Aunque no se desea estar ligado con ninguna teoría particular de operación, se cree que la mayor temperatura del gas de tratamiento favorece las reacciones prima-
20 rias sobre las secundarias, lo cual desde luego, reduce las reacciones formadoras de coque. También, la alta temperatura favorece la reacción entre el coque que se forma y el vapor de agua de dilución. Es un aspecto significativo del invento que la corriente de propileno reciclado, que aumenta el ren-
25 dimiento en etileno y produce benceno, no parece favorecer la formación de coque.

 La operación a una temperatura más alta, si bien durante períodos de trabajo más largos, se podría esperar que disminuyese materialmente la vida del tubo debido a los
30 efectos desfavorables de la oscilación térmica desde la tem-



peratura más alta, sobre la microestructura del material del tubo. Aunque ésto podría tener lugar si se utilizasen procedimientos convencionales de limpieza de los tubos, el trabajo en el intervalo de 816 a 871°C de acuerdo con el invento hace posible la utilización de un nuevo método de limpieza de los tubos, que en realidad alarga la vida de los tubos en vez de acortarla. Este procedimiento constituye otro aspecto del presente invento, y comprende las siguientes operaciones: Sin apagar por completo ni reducir los quemadores en el calentador, los gases de alimentación y las corrientes de reciclación son interrumpidas, dejando pasar solamente vapor de agua a través del calentador. La temperatura del vapor de agua puede ser dejada aumentar algo por encima de 982°C, y la temperatura en la superficie del tubo metálico estará dentro de aproximadamente 38°C con relación a esta temperatura. A más de 982°C, las reacciones de vapor de agua y coque tendrán lugar rápidamente y después de un corto período, los tubos estarán limpios. Desde luego, durante este período, la corriente de salida es desviada y el gas de agua producido es evacuado y recuperado, dependiendo de las condiciones económicas de la instalación particular. Cuando los tubos de tratamiento están limpios, las corrientes de gas de alimentación y de reciclación son abiertas de nuevo y se reanudan las operaciones normales. La ventaja de este tipo de trabajo es que los tubos son mantenidos calientes de modo continuo, y los efectos perjudiciales de las oscilaciones térmicas sobre los tubos y refractarios del horno son evitados. Con una pluralidad de calentadores trabajando en paralelo, es posible una operación continua del calentador. La descoquización es

326939 20



así reducida a la interrupción periódica de la alimentación y desviación de la corriente de producto, y resulta así una operación rutinaria que puede ser sometida a un control automático (es decir programado).

5 Se cree que se obtendrá una mejor comprensión del invento refiriéndose a los siguientes ejemplos específicos del mismo, que solo se pretende que sean ilustrativos y no que sean interpretados en un sentido limitador. Para los fines de ilustrar mejor las ventajas a ganar con las operaciones de tratamiento del presente invento, el ejemplo I siguiente representa una operación sin reciclar ninguna fracción, el ejemplo II ilustra una operación con reciclación de una fracción de etano y el ejemplo III ilustra una operación en la que se sigue el procedimiento del invento.

10 Ejemplo I: 2,268 kg por hora de una alimentación de nafta ligera que contiene 90% de parafinas y que tiene un punto final de destilación de 121°C son mezclados con 1,134 kg por hora de vapor de agua. La mezcla resultante es introducida en un calentador de pirólisis que tiene un ser-
15 pentín de 82 metros (10,16 cm de diámetro interior). La alimentación es hecha pasar a través del serpentín con un tiempo de permanencia de 0,5 segundos y es calentada a una temperatura de 843°C para efectuar la pirólisis de la alimentación. El efluente del calentador fué enfriado y tenía los
20 rendimientos indicados en la tabla I siguiente.

25 Ejemplo II: Se repitieron las condiciones descritas en el ejemplo I excepto en que la fracción de etano (ejemplo I) fué reciclada a un calentador separado. El efluente del calentador tenía los rendimientos indicados en la tabla
30 I siguiente.



5 Ejemplo III: Se repitieron las condiciones descritas en el ejemplo I excepto que las fracciones (ejemplo II) que contenían propileno y propano fueron recicladas y mezcladas con la alimentación de nafta. El efluente del calentador tenía los rendimientos indicados en la tabla I siguiente.

TABLA I
Rendimientos de pirólisis (% en peso)

Ejemplos	I	II	III
Componentes	---	---	---
10 Gas combustible	18.0	18.6	21.2
C_2H_4	32.0	35.6	40.8
C_2H_6	4.5	---	---
C_3H_6	18.0	18.1	---
C_3H_8	0.5	0.5	---
15 mas de C_4	10.0	10.1	11.0
Gasolina	14.5	14.6	22.5
Aceite combustible	<u>2.5</u>	<u>2.5</u>	<u>4.5</u>
	100.0	100.0	100.0

20 Tal como se puede observar a partir de los resultados resumidos en la tabla I, el gas efluente del ejemplo III contenía sustancialmente más etileno que los ejemplos I y II.

25 Tal como resultará evidente para los técnicos en la materia, diversas alimentaciones producirán cantidades variables de propileno, y el porcentaje óptimo que deberá ser reciclado es cuestión de determinación individual. Como regla general, el propileno reciclado no deberá constituir

326939



más de 25% de la alimentación combinada, y 10-20% es el margen preferido.

El término "alimentación hidrocarbonada" según se utiliza en las reivindicaciones siguientes, ha de ser interpretado como incluyendo aquellos hidrocarburos que cuando son sometidos a pirólisis bajo condiciones adecuadas para producir principalmente etileno, contendrán también propileno en el efluente del calentador de pirólisis. Así, en la pirólisis de propano para producir etileno, se formará también propileno durante la pirólisis, mientras se forma sustancialmente poco durante la pirólisis del etano para producir etileno. Adicionalmente, el término se ha de interpretar también como incluyendo una mezcla de hidrocarburos, tales como etano y propano en la que el propileno está incluido en el efluente del reactor cuando dicha mezcla es pirolizada bajo condiciones apropiadas para producir etileno.

Se ha de sobreentender que diversos cambios en los detalles, operaciones, materiales y disposiciones de partes, que han sido descritos aquí para ilustrar el invento, pueden ser efectuados por los técnicos en la materia dentro del alcance del invento tal como se define en las reivindicaciones siguientes.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 21 de mayo de 1965, bajo nº 457.863, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la craquización térmica de una alimentación hidrocarbonada, con vapor de agua de dilución, para la producción y recuperación de etileno en un tubo de pirólisis y en que se produce también propileno, caracterizado por las mejoras que consisten en recuperar propileno como una fracción separada desde el efluente gaseoso de pirólisis resultante, después de enfriar el mismo hasta por debajo de 538°C, y reciclar al menos una parte de dicha fracción, hasta 25% en peso de la mezcla de alimentación total, a dicho tubo de pirólisis, con lo que se aumenta la producción de etileno.

10

15

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además por mantener un flujo de calor suficiente alrededor de dicho tubo para proporcionar entre 54.000 y 109.000 kcal/hora por m² basado en diámetros exteriores de tubos de 7,5 a 15,2 cm.

20

3.- El procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado además por hacer pasar la mezcla a través de dicho tubo en un tiempo máximo de 1 segundo.

4.- El procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado además por retirar

25

326939

20M



el efluente gaseoso desde dicho tubo a una temperatura de al menos 816°C.

5 5.- El procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizado además porque dicho propileno reciclado asciende a de 10 a 20% en peso de la mezcla de alimentación total, excluyendo el vapor de agua de dilución.

10 6.- El procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado además por mantener dicha mezcla en dicho tubo durante 0,4 a 0,5 segundos.

7.- El procedimiento definido en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado adicionalmente por separar y recuperar benceno desde dicho efluente.

15 8.- El procedimiento definido en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado adicionalmente porque la temperatura de dicho efluente es de aproximadamente 816°C a 900°C cuando es retirado de dicho tubo.

20 9.- El procedimiento definido en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado adicionalmente por llevar a cabo dicho procedimiento sobre una base continua, interrumpiendo periódicamente la circulación de dicha alimentación y de dicho gas de reciclación por dicho tubo, mientras se mantiene la circulación de dicho vapor de agua de dilución, mantener dentro de dicho tubo una temperatura de
25 al menos 982°C, desviar de las otras operaciones de tratamiento el vapor de agua efluente; continuar el paso de vapor de agua a través de dicho tubo hasta que este último esté
30 limpio de coque y cualesquiera otros depósitos; y reanudar la circulación de dicha alimentación y dicho gas de reciclación hacia dicho tubo.

326939 20



10.- Un procedimiento para la craquización térmica de una alimentación hidrocarbonada, con vapor de agua de dilución.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 MAY. 1900

P.A.

Alberio de Ezaburu
Por Poder

RM

Me