

331.979

P.- 33.037
U.S. 546.277



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 6 de Octubre de 1966, con el nº 331.979.

e n

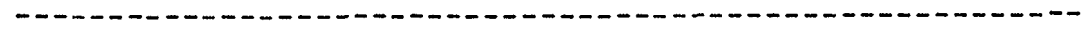
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA CRAQUIZAR TERMICAMENTE
MATERIALES HIDROCARBONADOS "



El presente invento concierne a un método para eliminar los depósitos de coque descarbonizar los tubos de un horno de craquización y particularmente para la descarbonización de los serpentines o tubos de un horno de craquización con vapor de agua.

5

Se han descrito diversos procedimientos en la técnica anterior de la craquización térmica a alta temperatura o la craquización con vapor de agua de hidrocarburos, que incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición





ción tales como aceites residuales y aceites pesados o gas-
oils, e hidrocarburos de puntos de ebullición más bajos tales
como nafta y gases hidrocarbonados tales como etano, pro-
pano, etc., para producir olefinas tales como etileno, pro-
5 pileno, diolefinas tales como butadieno, isopreno, etc.
hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etc.
En estos procedimientos, el material de alimentación de pe-
tróleo es evaporado o vaporizado, diluido con vapor de
agua y craquizado en un serpentín a una temperatura de a-
10 proximadamente 649 a 871°C. Los tiempos de permanencia
son relativamente cortos, usualmente en el margen de apro-
ximadamente 0,1 a 5,0 segundos después de lo cual los pro-
ductos de reacción son inmediatamente enfriados rapidamen-
te para reprimir nuevas reacciones y hacer mínimas las pér-
15 didas de productos de conversión primarios o principales.

La craquización con vapor de agua del mate-
rial de alimentación hidrocarbonado se efectúa suministran-
do el material de alimentación en forma vaporizada o sus-
tancialmente vaporizada en mezcla con cantidades sustan-
20 ciales de vapor de agua a serpentines apropiados en un hor-
no de craquización. Es convencional hacer pasar la mezcla
de reacción a través de un cierto número de serpentines o
tubos paralelos que pasan a través de una sección de con-
vección del horno de craquización en la que los gases de
25 combustión calientes elevan la temperatura de la mezcla de
reacción. Cada serpentín o tubo pasa entonces a través de
la sección de combustión o radiante del horno de craquiza-
ción en la cual una pluralidad de quemadores suministran
el calor necesario para llevar a los reaccionantes a la
50 temperatura de reacción deseada y efectuar la reacción o



conversión deseadas.

5 Cuando materiales de alimentación hidrocarbónados son sometidos a las condiciones de calentamiento que reinan en un horno con serpentines de craquización con vapor de agua, tienden a formarse depósitos de coque sobre las paredes interiores de los miembros tubulares que forman los serpentines del horno de craquización. El problema de la deposición de coque sobre la superficie interior de dichos serpentines del horno de craquización ha resultado un asunto principal en la craquización con vapor de agua de hidrocarburos ya que dichos depósitos de coque no solamente interfieren con el flujo del calor a través de las paredes de los tubos dentro de la corriente de reaccionantes, sino también con la circulación de la mezcla de reacción, debido a la reducción en la superficie de la sección transversal de los tubos.

20 En la sección de craquización de un horno de craquización con vapor de agua es necesario calentar estos tubos o serpentines a temperaturas del orden de aproximadamente 371 a 1.093°C con el fin de obtener temperaturas de los reaccionantes dentro de los tubos de aproximadamente 649 a más de 871°C, que son necesarias para dar curvas de rendimiento y velocidades de conversión que son óptimas para la producción de los productos químicos demandados por la industria actual. El efecto aislante de los depósitos de coque hace necesario que el horno y el metal de los tubos trabajen a temperaturas más altas con el fin de obtener las temperaturas de craquización deseadas en la fase gaseosa. Dichas temperaturas más altas causan un deterioro más rápido de los serpentines de calentamiento o



hacen necesaria la utilización, si estos están disponibles, de metales más resistentes al calor y más caros en dichos serpentines.

5 Además de someter a los materiales de alimentación a las altas temperaturas antes mencionadas, es es erá - ticamente importante mantener altas velocidades de paso con el fin de hacer mínimo el tiempo durante el cual los carburos son sometidos a estas temperaturas. Es igualmente importante en muchos casos mantener presiones relativa mente bajas, es decir presiones lo suficientemente altas para asegurar una rápida velocidad de paso, siendo alta mente deseable cruzar la alimentación hidrocarbonada a una presión que se aproxime a la atmosférica. Correspondientemente, la caída de presión a través del horno, es de cir, desde la entrada de la alimentación hasta la salida del producto, deberá ser mínima.

15 Resulta evidente, por lo tanto, que la acumu lación de coque requiere eventualmente llevar a cabo un ci clo de eliminación de carbono. Se han propuesto muchos pro cedimientos para la separación de dichos depósitos de coque tales como abrir los extremos de los tubos y perforar o amolar los depósitos de coque, tratar los depósitos con agua a ebullición, seguido por tratamiento con vapor de agua e insuflación, con aire mientras se aplica calor exte riormente a los tubos. Se han sugerido también procedimien tos químicos tales como aquel en que el depósito de coque es impregnado primeramente con ácido sulfúrico y después de esto es sometido a la acción de una solución de carbonato alcalino para generar gas de dióxido de carbono dentro de los intersticios de los depósitos de coque y causando por

25 OCT.



expansión del gas generado, el desprendimiento de los depósitos adheridos a las paredes de los serpentines o tubos de craquización. Se ha propuesto también añadir materiales tales como carbonato de potasio a la mezcla de reacción con el fin de reducir o separar los depósitos de coque sobre serpentines de craquización térmicos.

La mayor parte de los métodos anteriormente empleados o sugeridos han requerido que el funcionamiento normal del horno y de los serpentines o tubos para la craquización de materiales hidrocarbonados fuese interrumpido durante la operación de limpieza o de separación de coque. Dicha interrupción del tiempo de actividad del serpentín de craquización produce graves problemas económicos en vista de las temperaturas implicadas y del tiempo requerido para poner fuera de actividad a la unidad, efectuar la separación necesaria de los depósitos del coque, y poner de nuevo en actividad a la unidad. La descarbonización normal de los tubos del horno requiere frecuentemente una parada de alimentación de 1 a 3 días o incluso más. Además, el ciclo de llevar a los hornos en circulación y fuera de circulación aumenta el desgaste de los miembros estructurales, particularmente los soportes de los tubos.

Es el objeto de este invento crear un procedimiento mejorado para la craquización térmica de materiales de alimentación hidrocarbonados en la presencia de vapor de agua.

Es un nuevo objeto de este invento crear un procedimiento mejorado para la craquización térmica de materiales de alimentación hidrocarbonados en la presencia de

vapor de agua en el cual los depósitos de coque son separados sin parar el horno de craquización y solamente con una reducción secundaria en el rendimiento de producción del sistema.

5 Este y otros objetos aparecerán más evidentemente a partir de la Memoria detallada y de las reivindicaciones que siguen.

Se ha encontrado ahora que depósitos de coque pueden ser separados con eficacia desde tubos de horno de craquización introduciendo vapor de agua y/o agua en la entrada dentro de un paso o tubo del horno de craquización al mismo tiempo que simultáneamente se reduce o se elimina la alimentación normal de hidrocarburo a este paso, siendo mantenida la temperatura dentro del tubo inactivo aproximadamente en el mismo nivel que dentro de los tubos paralelos en actividad. Los restantes pasos o tubos del horno de craquización permanecen en servicio normal. Se deberá sobreentender que está dentro del alcance de este invento descarbonizar más de un tubo en cada vez, simultáneamente o sucesivamente, siempre que el número total de tubos fuera de servicio en cualquier momento dado represente solo una proporción secundaria del número total de tubos en el horno de craquización. Las cantidades de vapor de agua y/o de agua son determinadas previamente para cumplir con los precedentes criterios.

Se introduce suficiente vapor de agua y/o agua para retirar el calor que pasa normalmente al fluido del proceso, sin sobrepasar los límites permisibles de temperatura del metal de los tubos, determinados por los límites de carga o de oxidación para el potencial de los tubos.



La temperatura del vapor de agua que penetra en la sección del horno a descarbonizar debe ser de aproximadamente 371°C o superior. Si se introduce agua, ésta debe ser evaporada o vaporizada y recalentada a esta temperatura, mientras que el vapor de agua debe ser simplemente recalentado.

La velocidad másica del vapor de agua que penetra en la sección del horno a descarbonizar deberá ser preferiblemente mayor que 73,26 kg por segundo y por metro cuadrado de superficie de la sección transversal inferior del tubo cuando la presión de salida del tubo es del orden de 1,4 a 1,75 kg/cm² absolutos. Velocidades másicas más altas a temperatura constante reducen el tiempo requerido para descarbonizar. Presiones de trabajo más altas en los tubos del horno que están siendo descarbonizados requieren velocidades másicas más altas de vapor de agua para el mismo tiempo de descarbonización.

Después de un periodo suficiente de tiempo, el suministro de vapor de agua y/o de agua para la descarbonización puede ser cortado del paso descarbonizado del horno y se puede introducir de nuevo simultáneamente la alimentación. Con velocidades másicas y temperaturas de vapor de agua razonablemente óptimas, un paso de horno puede ser descarbonizado en 12 horas o menos. Después de descarbonizado completamente un paso del horno se puede utilizar el mismo procedimiento en cualquier momento estimado deseable para descarbonizar pasos adicionales, uno por cada vez. Tal como se ha indicado anteriormente, si así se desea, dos o más pasos en un horno de múltiples pasos pueden ser descarbonizados simultáneamente de esta manera, pero esto tiende



a apartarse de la ventaja principal de este esquema, es decir una perturbación mínima del trabajo normal.

Este invento será comprendido más completamente a partir de la siguiente descripción, cuando se lea en unión con el dibujo anejo en el cual la trayectoria de circulación de los reaccionantes a través de un aparato para la craquización térmica de hidrocarburos está ilustrada esquemáticamente.

Refiriéndose a los dibujos, el horno de craquización 10 comprende una sección superior de convección o precalentamiento 11 y una zona inferior de craquización 12. Están previstos quemadores 13 en las paredes laterales y/o sobre la parte inferior del horno para suministrar calor. El número de quemadores previstos depende del calor requerido y puede variar considerablemente.

Aunque no se muestra con detalle en los dibujos, el horno contiene varios conductos o pasos dispuestos paralelamente. Cada paso puede contener un cierto número de miembros tubulares o tubos conectados que proporcionan una trayectoria de circulación a través de la sección de convección y dentro de la sección de craquización. En los dibujos, se muestra un paso, estando designados los tubos de la sección de convección 11 por el número 15 y estando los tubos o serpentines de craquización en la zona de craquización 12 designados por el número 16. Se ha de sobreentender que el número de conductos o tubos en el horno es una función del tamaño del horno y está dictado solamente por consideraciones de diseño.

El material de alimentación hidrocarbonado es suministrado al craquizador con vapor de agua a través del



conducto de suministro 20 y del colector o conducto distribuidor 21 a los diversos conductos o pasos de craquización paralelos. Está prevista una válvula de control 22 sobre cada conducto 23 que conecta el distribuidor de alimentación 21 con cada uno de los conductos o tubos de craquización. El vapor de agua, o, en la operación de descarbonización, vapor de agua y/o agua, son suministrados a través de la conducción de entrada 24 y de la válvula 25 al conducto 23. (En algunos casos, el vapor de agua y el agua son suministrados a través de conducciones separadas y no necesariamente en el punto idéntico de la sección de convección).

Los productos de reacción son descargados de los serpentines o tubos 16 del horno de craquización a través de los conductos 26 dentro del conducto o colector 27 desde el cual son descargados dentro del conducto 28. Con el fin de interrumpir la reacción de craquización de forma rápida a impedir o hacer mínimas de esta manera las reacciones secundarias, agentes de enfriamiento rápido tales como hidrocarburos de punto de ebullición superior y/o agua son suministrados a través del conducto 29 y de la válvula de control 30. La mezcla de productos de reacción rápidamente enfriados y de agente de enfriamiento rápido es descargada a través del conducto 28 a la torre de fraccionamiento 31. Un producto de alquitrán aromático es retirado de la parte inferior de la torre de fraccionamiento 31 a través de la conducción 32 y el producto es recogido en la parte superior a través de la conducción 33. Otras fracciones de margen intermedio de punto de ebullición pueden ser retiradas como producto o recicladas a un plato más al

25 OCT 1954



to en la torre de fraccionamiento como una o más corrientes de reflujo. El aceite de enfriamiento rápido puede ser retirado de la torre de fraccionamiento 31 a través de la conducción 34 y puede ser hecho pasar a través del cambiador de calor 35 donde es hecho pasar en relación de intercambio indirecto de calor con el material de alimentación hidrocarbonado para el precalentamiento del mismo o con agua para la formación de vapor de agua al mismo tiempo que se enfría el aceite de enfriamiento rápido hasta una temperatura apropiada para la descarga a través de la conducción 29 y de la válvula 30 dentro de la corriente de producto de reacción en la conducción 28 tal como se describe anteriormente.

El procedimiento de descarbonización en actividad o funcionamiento requiere el cierre de una de las válvulas de alimentación de hidrocarburos 22 y la apertura de la válvula de vapor de agua y agua 25. La cantidad de vapor de agua y de agua hechos pasar a través del conducto en descarbonización 24 es ajustada de manera que la temperatura del vapor de agua dentro del paso sea aproximadamente de 371°C o superior en el punto de transición desde los tubos de convección 15 a los tubos de craquización 16. Cuando ha transcurrido suficiente tiempo para permitir que el coque sea retirado del interior de los tubos, se cierra la válvula 25 y se abre la válvula 22. Hay dos indicaciones que ayudan a mostrar el avance o progreso de la separación de coque:

- Disminución de la caída de presión
- Disminución en la temperatura del metal de los tubos.

Como un ejemplo específico de una operación



acuerdo con el presente invento, un horno de craquización con vapor de agua que contenía 10 pasos o conductos fué descarbonizado haciendo retroceder o retirando lentamente la alimentación hidrocarbonada de un paso de cada vez, al mismo tiempo que se añade agua de alimentación de la caldera y se ajusta la circulación normal de vapor de agua. Se efectuaron tres ensayos variando las cantidades de vapor de agua, de agua y el tiempo de descarbonización, y se efectuó un cuarto ensayo con velocidades constantes de agua y de vapor de agua en un paso hasta una parada del horno aproximadamente 20 horas más tarde. Al completarse los diversos ensayos, el horno fué parado y los tubos fueron sacados entonces del horno para su examen. Los siguientes son resúmenes de los ensayos que se llevaron a cabo y del estado de los tubos en el examen después que se paró el horno.

En las siguientes tablas

T.S.S. = Temperatura de salida del serpentín

Temp. de transición = Temperatura en el punto de transición desde los tubos de convección 15 a los tubos de craquización 16.

I. T. = Indicador de temperatura



ENSAYO No 1

Alimentación al paso 3 retirada durante un periodo de 2 horas. Cuando se alcanzaron condiciones estables, se devolvió la alimentación al paso.

Tiempo	T.S.S. °C	Temp.de transi- ción °C	Caudal de aceite kg/hora	Caudal de vapor de agua kg/hora	Caudal de agua kg/hora	Presión en la entrada del soplete tin
14,35	762,5	650,5	1553	448	0	3,5
40	761,5	650,5				
45	764	650,5				
50	762,5	636		439	293	3,92
55	759	602		439	293	4,06
15,00	757,5	572,5		439	293	4,2
05	757,5	553,0	1350	432	436	4,27
10	759	557,5	1350	497	436	4,62
15	760	563				
20	762	562		509	436	4,69
25	762,5	558,5	1146			
30	-	-		523	436	
RELENIDO DEBIDO A UN FALLO EN EL TABLERO DE I.T.						
16,20	760	562		656	436	4,76
25	760					
30	762,5			656	436	4,83
35	762,5					
40	765,5					
45	764			793	436	5,74
50	765,5					
55	765,5		990			
17,00	762,5			793	581	
05	762,5					
10	765,5			1116	581	6,65
15	766,5		990*			
20	752			982	1240	7,0
25	729,5			1035	1442	
30	752	376,5	537	1035	1008	
35	762,5	357,0	335**	1008		
40	736	125,5		1008-1073		
45	797	407	0	1073-1008		
50						
55	796	362,5	0	1173	1298	6,50
18,00	CONDICIONES ESTABLES					
18,10	ALIMENTACION DEVUELTA AL PASO - FINAL DEL ENSAYO					

Grandes zonas del paso no 8 completamente exentas de coque fueron encontradas por examen del tubo después de la parada del horno. Las zonas restantes tenían depósitos de coque de espesor medio de 3,2 mm (lecturas en micrómetro).



El paso nº 9 fué utilizado como referencia, es decir no fué descarbonizado. Se encontró un grueso depósito de coque en toda su longitud que tenía un espesor medio de 6,6 mm. (Lecturas en micrómetro) cuando se examinó después de la parada. El paso era característico de todos los pasos no descarbonizados.

- * Control de alimentación
- ** Alimentación interrumpida.

ENSAYO Nº 2

Alimentación al paso nº 7 retirada utilizando una mezcla de vapor de agua y de agua en un período de 45 minutos. Se mantuvo este estado durante una hora y se devolvió de nuevo la alimentación al paso.

Tiempo	T.S.S. °C	Temp.de transi- ción °C	Caudal de aceite kg/hora	Caudal		Presión en la entrada del serpen- tín
				vapor de agua kg/hora	Caudal de agua kg/hora	
08,15	760	654,5	1829	421	0	3,29
20	759	654,5			500	
25	766,5	653		1239	500	6,65
30	763,	482				
35	762,5	471				
40	762,5	465,5	*1217	1239	1154	7
45	763	332		1572		
50	757,5	236				
55	752	326,5				
09,00	786,5	362,5				
05	776,5	302	** 226			
10	775,5	368	0		1098	7,7
15	782	381	0			
20	773,	362,5	0			
25	762,5	346	0			
30	762,5	340,5	0			
35	762,5	346	0	1574	1126	7,34
40	SE MANTIENE ESTABLE HASTA LAS 10,05					
45	ENTONCES SE ALIMENTA					

Grandes zonas del tubo de paso nº 7 estaban completamente exentas de coque. Las zonas restantes tenían depósitos de coque de espesor medio de 2,2 mm (Lecturas en micrómetro)

- * Alimentación manual
- ** Alimentación interrumpida



ENSAYO Nº 3

La alimentación al paso nº 6 fué retirada utilizando una mezcla de vapor de agua y de agua durante un periodo de 15 minutos. Después de 30 minutos adicionales se redujo la circulación de vapor de agua durante un periodo de 10 segundos para inducir un choque térmico en el tubo. Esto se repitió 5 minutos más tarde. Se devolvió de nuevo la alimentación al paso.

<u>Tiempo</u>	<u>T.S.S. °C</u>	<u>Temp.de transi- ción °C</u>	<u>Caudal de aceite kg/hora</u>	<u>Caudal de vapor de agua kg/hora</u>	<u>Caudal de agua kg/hora</u>	<u>Presión en la entrada del: <u>seppen</u> tin</u>
11,00	771	652	1424	436	0	5,64
05	776,5	588	1017		581	
10	703	569,5	* 927	1206	581	
15	771	335	** 632	1095	1154	
20	765,5	326,5	0		1100	
25	767,5	397,5		1437		7,84
30	795	404				
35	794	396				
40	790	390,5		1437		
45		382,5-318,2		*** 1307		
50		262,5-349,0				
55	772,5	354,5-396	♦♦♦♦	1437	1135	
12,00	776,5	604,5				
05	771	657,5				

Se encontró que grandes zonas de tubo de paso nº 6 estaban completamente exentas de coque cuando fueron examinadas después de la parada del horno. Las zonas restantes tenían depósitos de coque de espesor medio de 2,2 mm. (Lecturas en micrómetro)

- * Alimentación manual
- ** Alimentación interrumpida
- *** Reducción del caudal de vapor de agua
- **** Alimentación

25


ENSAYO Nº 4

La alimentación al paso nº 5 fué retirada muy rápidamente utilizando una mezcla de vapor de agua y de agua. Este estado fué mantenido hasta la parada del horno aproximadamente 20 horas más tarde. El examen del tubo del paso nº 5 lo encontró completamente exento de coque en toda su longitud.

Estos ensayos probaron de manera bastante concluyente que:

- 10 (a) La separación de coque estaba relacionada con la magnitud del tiempo de descarbenización. (ensayos núms. 1, 2, 3 y 4).
- (b) La separación completa del coque era posible en 20 horas (ensayo nº 4)
- 15 (c) Es perfectamente normal continuar el funcionamiento de un horno de craquización con vapor de agua con un paso que tiene solamente una mezcla de vapor de agua y de agua como alimentación. No había trastorno en los nueve restantes pasos paralelos mientras que uno de los
- 20 diez pasos estaba siendo descarbenizado.

Se observó además que no había trastorno en ningún otro equipo aguas abajo del horno de craquización durante cualquiera de los anteriores ensayos.

Este invento no ha de estar limitado por la ilustración o por los ejemplos, ya que son posibles numerosas variaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones siguientes.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 29 de Abril de 1956, bajo el nº 546.277, se acoge a los beneficios del artículo

25

30



25 DE

51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para craquizar térmicamente materiales hidrocarbonados haciéndolos pasar en mezcla con vapor de agua a través de una multiplicidad de tubos dispuestos paralelamente en un horno de craquización en que dichos tubos son sometidos a calor radiante suficiente para elevar la temperatura de los reaccionantes dentro de los tubos hasta aproximadamente 649-871°C, que comprende inactivar una porción secundaria de dichos tubos certando la circulación de alimentación hidrocarbonada y haciendo pasar vapor de agua y/o agua por dichos tubos en cantidad suficiente para mantener la temperatura dentro de dichos tubos esencialmente al mismo nivel que en los tubos paralelos que permanecen en actividad, y para efectuar la eliminación del coque acumulado en el interior de los tubos inactivos, y después de esto devolver dichos tubos al trabajo activo normal.

2.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que los tubos son calentados a una temperatura intermedia en una sección de convección por contac



to con gases de combustión calientes y después son sometidos a calor radiante suficiente para elevar la temperatura de los reaccionantes dentro de los tubos hasta aproximadamente 649 a más de 5712C, y la temperatura del vapor de agua en los tubos inactivos es al menos de aproximadamente 5712C cuando el vapor de agua pasa desde la porción de dichos tubos en la sección de convección a la porción en la sección de caldeo radiante.

3.- El procedimiento definido en la reivindicación 2 en el cual la velocidad másica del vapor de agua que penetra en la sección del tubo del que se han de eliminar los depósitos de coque es mayor que 75,2 kg por segundo y por metro cuadrado de superficie de sección transversal interna del tubo cuando la presión de salida del tubo es del orden de 1,4 a 1,75 kg/cm² absolutos.

4.- El procedimiento definido en las reivindicaciones 1 a 3 en que la alimentación es cortada y el vapor de agua y/o agua son suministrados a solo uno de dichos tubos paralelos en cada vez con el fin de eliminar el coque del mismo sin reducir sustancialmente la capacidad de conversión del horno de craquización en conjunto.

5.- El procedimiento definido en las reivindicaciones 1 a 3, en el que la alimentación hidrocarbonada es cortada y el vapor de agua y/o el agua son suministrados a varios de dichos tubos paralelos en sucesión, representando el número total de dichos tubos que están inactivos en cualquier momento particular solamente una porción secundaria del número total de tubos en horno de craquización.

25



6.- "UN PROCEDIMIENTO PARA CRAQUIZAR TERMINALMENTE MATERIALES HIDROCARBONADOS"

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

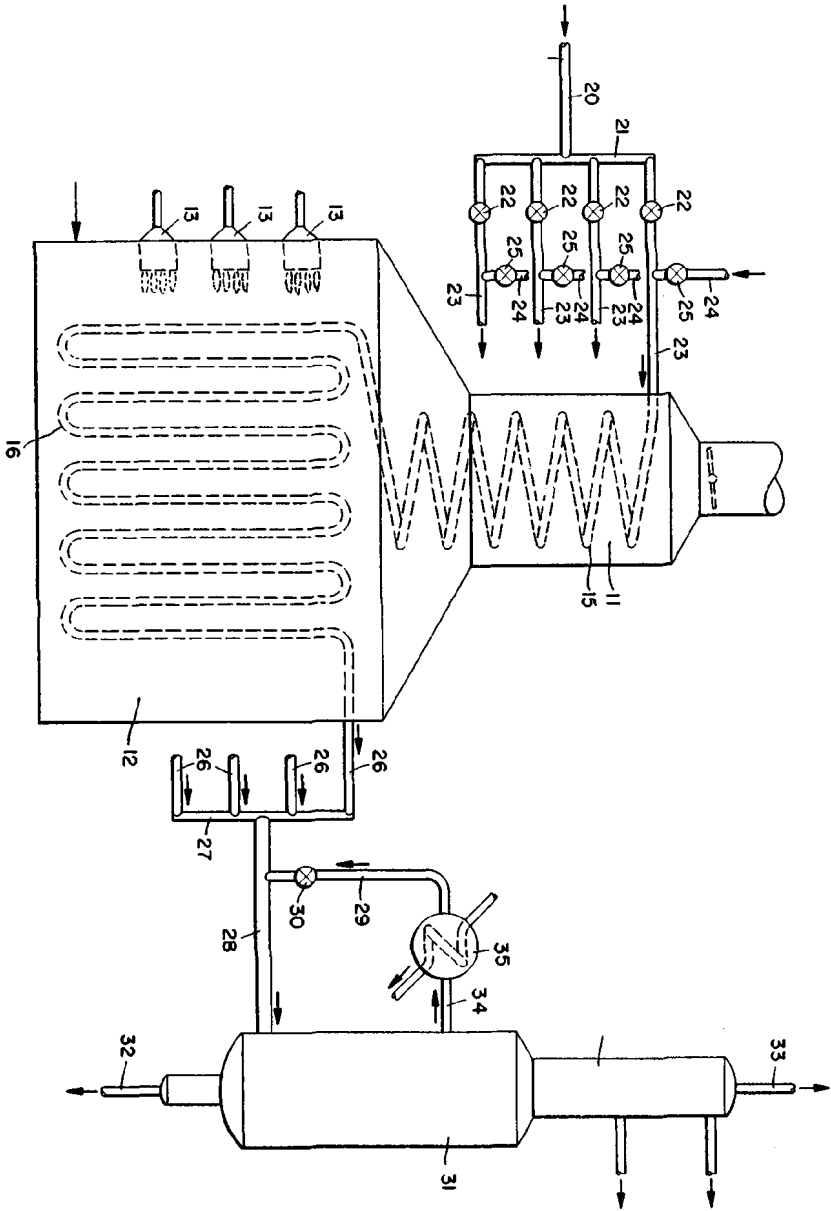
Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas por una sola de sus caras.

25 OCT. 1966

Madrid,

P. A.

Alberio de Alzola
Por Poder



Over

