

340563

340563

13



PATENTE DE INVENCION

O.Z.24 229.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA DESCOMPOSICION TERMICA DE HIDRO-
CARBUROS VAPORIZABLES".

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

Es conocida la obtención de hidrocarburos ole-
fínicos a partir de hidrocarburos gaseosos o hidrocarbu-
ros líquidos completamente vaporizables, los cuales se
someten, en forma de una mezcla con vapor de agua, a un
5. proceso de descomposición térmica a temperaturas superio-

340563

13 MAR



res a 750°C, proceso que se realiza en tubos metálicos con calentamiento exterior. Este método permite obtener gases craqueados ricos en olefinas, tales como etileno y propileno, y que contienen además olefinas superiores así como diolefinas y otros productos de cracking.

5.

Por regla general, se utilizan serpentines metálicos con disposición paralela, horizontal o vertical, de los tubos, los cuales son caldeados o por medio de quemadores instalados en el fondo del horno, o bilateralmente, por medio de gran número de quemadores dispuestos en las paredes laterales largas de una cámara de horno rectangular. Los serpentines tubulares de sección generalmente circular suelen tener un diámetro interior de entre 50 y 150 mm y una longitud de 130 hasta 200 m. La energía calorífica con la que se caldea los serpentines está comprendida entre aproximadamente 20 000 y 30 000 Kal/m²/h, y la temperatura inicial de reacción, entre 750 y 800°C, aproximadamente.

10.

15.

20.

25.

Durante el funcionamiento de la instalación, suelen formarse depósitos de coque en las paredes interiores de los tubos, por lo que se impone la necesidad de interrumpir, de vez en cuando, el proceso de cracking para eliminar dichos depósitos, por ejemplo quemándolos con aire; para conseguir prolongados períodos de funcionamiento ininterrumpido, se debe cuidar, desde luego, que la necesidad de efectuar dicha limpieza se imponga a intervalos lo más largos posible.

30.

Para lograr largos períodos de funcionamiento ininterrumpido con elevados rendimientos en etileno, ya ha sido propuesto calentar la parte del tubo situada

340563

13



- en la proximidad de la entrada del serpentín a temperaturas más altas que el extremo final de dicho serpentín, para cuyo efecto se ha propuesto subdividir la cámara del horno mediante tabiques separadores u otros dispositivos adecuados, en varias zonas de intensidad calorífica distinta. Entre las demás medidas propuestas para lograr el fin arriba señalado,
5. figura, por ejemplo, el empleo de tubos de secciones irregulares, por ejemplo de sección ovalada, o de un
10. tubo de sección cualquiera, preferentemente circular, provisto de acanaladuras o aletas en su pared exterior. Dichas medidas son, sin embargo, difíciles de llevar a la práctica y costosas por las construcciones especiales y complicadas que exigen, además de significar sólo una
15. mejora parcial.

- Tampoco es desconocido el hecho de que se puede mejorar la selectividad de la reacción, es decir, la formación del etileno como producto principal y preponderante, operando a temperaturas de cracking más elevadas, comprendidas entre 800 y 900°C, con lo que se consigue el mismo grado de craqueo con un tiempo de permanencia más corto, es decir, menos de 0,7 seg, preferentemente menos de 0,5 seg, referido al estado de la mezcla de reacción en el momento de salir los gases del
20. tubo de cracking. Ello requiere el empleo de serpentines mucho más cortos, por ejemplo de entre 20 y 120 m de largo, los cuales deben caldearse con una energía calorífica elevadísima, de 40 000 Kal/m²/h aproximadamente y más. Este tipo de sistemas de cracking permite obtener elevados rendimientos en etileno, con una gran
- 25.
- 30.



- selectividad de la reacción, la cual está caracterizada por una baja relación en peso de H_2+CH_4 :etileno de 0,6 y menos. Por grado de craqueo, denominado también intensidad de la descomposición térmica o grado de conversión, se entiende el porcentaje del material de partida transformado en el transcurso de la pirólisis. El grado de craqueo puede, sin embargo, expresarse numéricamente sólo para materiales de partida homogéneos, por ejemplo pentano o metilciclopentano, para cuyo efecto se mide la cantidad de materia de partida que no ha sido transformada al pasar a través del horno. Como los materiales de partida usualmente empleados suelen ser mezclas de los más diversos tipos de hidrocarburos y como el grado de craqueo acusa, según el componente de las mezclas de que se trate, una dependencia diferente de la temperatura y del tiempo de permanencia, este término sirve aquí sólo para la caracterización cualitativa.
- 5.
- 10.
- 15.

- Dicha selectividad elevada implica, sin embargo, una serie de inconvenientes: con un grado de craqueo igual, la necesidad de interrumpir el funcionamiento de la instalación para eliminar los depósitos de coque formados se impone muchas veces a intervalos de tiempo más cortos que en el caso de trabajar con aquellos sistemas de cracking que funcionan a temperaturas más bajas, con tiempos de residencia más prolongados y las correspondientes intensidades caloríficas más bajas. Además, la vida de los serpentines es relativamente corta, debido a las elevadísimas temperaturas a las que se calientan las paredes incluso en el caso de depósitos de coque insignificantes en el interior de los serpentines.
- 20.
- 25.
- 30.

340563 13



- Encontróse, sin embargo, que en este respecto, y especialmente en lo que se refiere al tiempo de funcionamiento ininterrumpido hasta imponerse la necesidad de eliminar los depósitos de coque formados,
5. se logra una mejora considerable en la descomposición térmica de hidrocarburos vaporizables de un número de carbonos comprendido entre aproximadamente 2 y 30, en un tubo de forma de serpentín de sección circular, caldeado desde el exterior, con una energía calorífica superior
 10. a 40 000 Kal/m²/h, preferentemente superior a 60 000 Kal/m²/h, proceso realizado a temperaturas de entre 800 y 900°C con un tiempo de residencia inferior a 0,7 seg, referido al estado de las materias craqueadas salientes del serpentín, si el cracking de los hidrocarburos vaporizados previamente en una zona de convección anterior,
 15. se lleva a efecto en presencia de una cantidad de vapor de agua de entre 0,3 y 1 kg de vapor de agua por kg de mezcla de hidrocarburos, en el interior de tubos en forma de serpentines de sección circular con superficies
 20. lisas y dentro de una sola cámara de radiación, y se regula el suministro a las diferentes secciones del serpentín del calor producido por calefacción por radiación, con ayuda de gran número de quemadores, a temperaturas en las paredes exteriores del tubo comprendidas
 25. entre 850 y 1100°C, de tal modo que dichas temperaturas de pared exterior experimenten sobre la longitud entera del tubo dispuesto en forma de serpentín, es decir, desde la entrada hasta la salida del horno, una subida de 120°C como máximo, convenientemente de 70°C como máximo
 30. o, de preferencia, permanezcan más o menos iguales.



34056313 MAY. 1901

Para dicho efecto, conviene disponer los quemadores en filas, con sus ejes ventajosamente en posición perpendicular con respecto al plano del serpentín.

- Como materias de partida para el cracking según la presente invención, entran en consideración, por regla general, los hidrocarburos vaporizables de un número de carbonos entre 2 y 30, siendo apropiados, por ejemplo los hidrocarburos, especialmente los parafínicos, con el intervalo de ebullición de las gasolinas, es decir, cualquier fracción que hierve entre aproximadamente 30°C y unos 200°C. Dichas fracciones suelen contener hidrocarburos con 5 hasta 12 átomos de carbono. No hay tampoco inconveniente en utilizar materiales de partida de peso molecular más elevado, por ejemplo con un número de carbonos de hasta 30, con tal que puedan ser vaporizados. Como ejemplo de una fracción de punto de ebullición más elevado, puede citarse una fracción de gas y aceite con un intervalo de ebullición entre 160 y 320°C. Son igualmente apropiados los hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos que contienen entre 2 y 5 átomos de carbono.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

En la salida de los serpentines, la presión de reacción asciende, por regla general, a 0,2 hasta 2 atms. rel., aproximadamente. Según el diámetro de los serpentines y la cantidad de materias primas que se desee hacer pasar por el sistema, conviene aplicar presiones comprendidas entre 5 y 20 atms. en la entrada del tubo.

- 25.

Operando con estas presiones, la cantidad de vapor de agua/mezcla de hidrocarburos hecha reaccionar está comprendida entre aproximadamente 20 y 100

- 30.

340563 13 MAY 1951

kg/cm² de sección de tubo y hora.

- La regulación - que constituye un objeto de la presente invención - del calentamiento por radiación puede realizarse de diferentes maneras. Los quemadores, que conviene caldear con gas, pueden regularse, por ejemplo, alimentando en la primera fila de quemadores o en las primeras filas de quemadores, por ejemplo, una cantidad mucho mayor de gas que en las últimas filas de quemadores, mientras que la cantidad de gas suministrada a las filas de los quemadores centrales está comprendida entre estos dos valores extremos. En el caso de un serpentín en posición horizontal, aquello se refiere a las filas de quemadores horizontales, y en el de un serpentín vertical, a las filas de quemadores verticales.
- 5.
- 10.
- 15.

- En el caso de utilizar un serpentín cuyas secciones de tubo rectas y paralelas están dispuestas de modo que entre ellas existe más o menos la misma distancia, se provee, por ejemplo, las primeras filas de quemadores destinadas para el calentamiento por radiación de los tubos de entrada, es decir, por ejemplo del primer tercio de la longitud del tubo entero, de toberas de por lo menos 1,5 veces, convenientemente 2 veces la sección transversal de aquellas filas de quemadores que sirven para calentar, por radiación, los tubos centrales, mientras que las filas de quemadores destinadas para calentar los últimos tubos delante de la salida del horno, es decir, por ejemplo la última tercera o cuarta parte de la longitud del tubo entero, se proveen de toberas con un 50 % como máximo, conveniente-
- 20.
- 25.
- 30.

340563



mente con un 30 % como máximo, de esta sección transversal. En este caso, todos los quemadores se hacen funcionar con la misma cantidad excesiva de aire.

En el transcurso del funcionamiento de

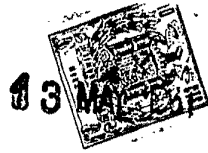
5. un serpentín calentado de la manera arriba descrita, las temperaturas de la pared exterior de la última sección del serpentín tubular, delante de la salida del horno, experimentan una subida mucho más rápida que las temperaturas de la pared exterior de la sección del tubo en la proximidad de la entrada del serpentín, lo cual se explica por la formación más intensa de coque en dicha sección final del tubo. Por este motivo, conviene reducir debidamente, durante el funcionamiento de la instalación, las cantidades de gas suministradas a los quemadores de las últimas filas de modo que las temperaturas de las paredes exteriores del serpentín entero experimenten, en la dirección del flujo, una subida de 120°C como máximo, convenientemente de 70°C como máximo, ó, preferentemente, se mantengan más o menos a un mismo valor. De las indicaciones anteriores se deduce que la diferencia de 120°C entre las temperaturas de las paredes exteriores del tubo en el principio y fin del serpentín es un valor límite que suele aparecer, en la práctica, sólo después de haber estado funcionando la instalación durante un tiempo de servicio prolongado. Operando con una instalación limpia, es decir, de la que se habrá eliminado anteriormente cualquier depósito de coque, será, en general, posible mantener las diferencias de temperaturas dentro de límites mucho más estrechos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

340563

- La reducción de la cantidad de gas o bien la introducción de cantidades mayores de gas en las diferentes filas de quemadores puede efectuarse también, por ejemplo, instalando un conducto de gas separado para determinadas filas de quemadores y aumentando o bien reduciendo entonces la presión en este conducto de gas. Otro método posible es el de sustituir, durante el funcionamiento de la instalación, las toberas por otras de menor sección transversal o diámetro y conseguir de este modo la regulación conforme a la presente invención. Existe asimismo la posibilidad de regular el calentamiento por radiación empleando quemadores de un mismo diámetro de tobera, pero haciéndolos funcionar, en la dirección desde la entrada hasta la salida del horno, con un exceso de aire ascendente. Para dicho efecto, se alimenta en todos los quemadores la misma cantidad de gas, pero en los previstos para calentar la primera sección del serpentín tubular, se introduce un exceso de aire tan pequeño que se alcance con ello precisamente el límite inferior de la combustión completa, mientras que en los quemadores destinados para el calentamiento de las últimas secciones del serpentín, se opera con un exceso de aire mayor. En ciertos casos, puede resultar conveniente combinar ambas medidas.
5. ...
10. ...
15. ...
20. ...
25. ...

- Otra medida que se puede tomar para conseguir la distribución uniforme deseada de las temperaturas a lo largo del serpentín tubular entero consiste en utilizar serpentines de cracking, en los que la distancia existente entre las secciones paralelas del tubo
30. ...

340563



- disminuye en dirección hacia la salida del horno, ascendiendo dicha distancia, en el primer tercio de la longitud del tubo entero, a por lo menos 1,5 veces el diámetro exterior del tubo, mientras que en el último tercio es, como máximo, igual al diámetro exterior del tubo. Con esta disposición de las secciones del tubo y combinando las medidas arriba indicadas, es posible regular los quemadores en el sentido de que las paredes exteriores de las diferentes secciones del serpentín pueden mantenerse, en el transcurso de largos períodos de funcionamiento, a la misma temperatura.
- 5.
- 10.

- En el caso de utilizar serpentines verticales con dispositivos de sujeción en los codos de los serpentines, ha resultado ventajoso hacer funcionar aquellos quemadores, que están dispuestos directamente enfrente de dichos codos, con ayuda de las medidas descritas, con una intensidad de radiación más pequeña que los quemadores vecinos, para conseguir la regulación deseada. Ello se encuentra motivado por la observación de que, durante el funcionamiento de la instalación, precisamente estos codos constituyen unas zonas de formación principal de depósitos de coque, con la consiguiente retención del calor en estas zonas.
- 15.
- 20.

- Las medidas objeto de la presente invención permiten conseguir, en comparación con las técnicas correspondientes conocidas, con la misma intensidad de cracking y los mismos resultados en cuanto al rendimiento en etileno, períodos de funcionamiento ininterrumpido mucho más largos hasta imponerse la necesidad de limpiar la instalación y eliminar los depósitos de coque
- 25.
- 30.

340563

formados. Además, se logran grados de conversión mayores y rendimientos en etileno más elevados con dichos períodos prolongados de funcionamiento ininterrumpido.

5. Otra ventaja que ofrecen las medidas objeto de la presente invención, reside en la vida considerablemente prolongada de los serpentines, y especialmente en el hecho de que con ellas es posible evitar la formación de depósitos de coque e incrustaciones de coque en el interior de los últimos serpentines del tubo, durante largos años de funcionamiento de la instalación e incluso en el caso de operar con elevados grados de conversión y elevados rendimientos en etileno.
- 10.



15. En el siguiente ejemplo se explica más en detalle el nuevo procedimiento objeto de la presente invención.

Ejemplo:

20. En un serpentín colocado en una sólo cámara de radiación, con la misma distancia entre todas las secciones del tubo en serpentín, se craquea una mezcla precalentada a 600°C, de 2,2 t de bencina ligera (intervalo de ebullición: 30 hasta 170°C) y 1,2 t de vapor, ascendiendo la temperatura en la salida del horno a 850°C y el tiempo de permanencia, a 0,25 seg., referido al estado en la salida del serpentín. El serpentín es calentado por radiación con una energía calorífica superior a 40 000
25. Kal/m²/h, con ayuda de gran número de quemadores montados en filas verticales y caldeados mediante gas, estando dispuestos dichos quemadores en los dos lados largos, paralelos al serpentín, del horno de cracking rectangular.

30. a) En el caso de que todas las toberas de

- 340563

13 MAY. 1967

- los quemadores tengan el mismo diámetro y se hagan funcionar con las mismas cantidades de gas y aire, la temperatura en las paredes exteriores del tubo del horno puesto en marcha precisamente para dicha reacción, sube de aproximadamente 870°C (entrada del tubo) hasta unos 1020°C (salida del tubo). En este caso, el rendimiento en etileno asciende al 28,5 % en peso, aproximadamente. Después de haber estado funcionando el sistema durante 45 días, la temperatura de la pared exterior medida en la entrada
5. de la zona de cracking, ascendió a 880°C, y la medida en la salida, a 1050°C. Se hizo necesario parar el funcionamiento del horno para eliminar los depósitos de coque formados en su interior, ya que no es admisible una temperatura aún mayor en la pared exterior.
- 10.
15. b) En este caso, se utilizó un horno de cracking, en el que sólo los quemadores destinados para calentar, por radiación, los tubos centrales iban provistos de toberas de un mismo diámetro, al igual que bajo a). La primera de, por ejemplo, cuatro filas verticales de quemadores previstas para el calentamiento de la zona de entrada del serpentín, iba provista de toberas de 1,7 veces el diámetro de las toberas de las filas centrales, mientras que la fila vertical de quemadores previstos para calentar la última sección del tubo, delante de la salida del horno, iba provista de toberas de sólo el 30 % del diámetro de las toberas de las filas centrales. Pudo comprobarse que la temperatura de la pared del tubo, en la primera parte de los serpentines de cracking, se mantenía más o menos constantemente a 880°C. La temperatura en la pared
- 20.
25. de la sección del serpentín delante de la salida del horno
- 30.

340563 13 MAY. 1967



- experimentó una subida a 920°C, aproximadamente, con lo que la subida era en 100°C menor que en el caso considerado bajo a). Se logró un rendimiento en etileno del 29,5 %, por lo tanto en un 1 % superior al rendimiento conseguido en el caso a). Al cabo de 60 días de funcionamiento ininterrumpido de la instalación, se constató una subida de la temperatura de pared en la salida del serpentín, a aproximadamente 990°C. En este momento, se suspendió completamente la alimentación de gas en la última fila de quemadores. Esta medida permitió reducir la temperatura de la pared exterior del último serpentín en otros 40°C. Bajo las mismas condiciones de cracking y con aproximadamente los mismos resultados se consiguió una prolongación del período de funcionamiento de otros 60 días.
- 5.
- 10.
- 15.

N O T A

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 14 de mayo de 1966, nº B 87 126, acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y 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 la descomposición térmica de hidrocarburos vaporizables"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.



- 1.- Procedimiento para la descomposición térmica de hidrocarburos vaporizables, con un número de carbonos comprendido entre aproximadamente 2 y 30 en un tubo en forma de serpentín de sección circular
5. caldeado desde el exterior, con una energía calorífica superior a 40 000 Kal/m²/h, preferentemente superior a 60 000 Kal/m²/h, operando con temperaturas de entre 800 y 900°C y tiempos de permanencia inferiores a 0,7 seg, referidos al estado de las materias craqueadas
10. salientes del serpentín, caracterizado porque el cracking de los hidrocarburos, vaporizados previamente en una zona de convección anterior, se lleva a efecto en presencia de una cantidad de vapor de agua de entre 0,3 y 1 kg de vapor de agua por kg de mezcla de hidrocarburos,
15. en el interior de un tubo en forma de serpentín que se encuentra en una sola cámara de radiación, y se regula al mismo tiempo el suministro, a las diferentes secciones del serpentín, del calor producido por calefacción por radiación con ayuda de gran número de quemadores,
20. a temperaturas en las paredes exteriores del tubo comprendidas entre 850 y 1100°C, de tal modo que dichas temperaturas de pared exterior experimenten, sobre la longitud entera del tubo dispuesto en forma de serpentín, una subida de 120°C como máximo, convenientemente de 70°C como máximo, o, de preferencia, permanezcan más o menos iguales.
- 25.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para regular las temperaturas de la pared exterior del tubo se utilizan quemadores con toberas de sección transversal diferente, ascendiendo la

340563



5. sección transversal de las toberas dispuestas en aquella parte del horno donde se encuentra el primer tercio de la longitud del tubo entero, a por lo menos 1,5 veces el diámetro de las toberas de los quemadores previstos para calentar la parte central del serpentín, mientras que las toberas de las filas de quemadores destinadas para calentar, por radiación, la última sección del serpentín, presentan una sección transversal de, como máximo, el 50 % del diámetro de las toberas de los quemadores dispuestos en el centro del horno.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento, por radiación, de las filas de quemadores en la entrada y salida del horno se regula haciendo funcionar los quemadores con un exceso de aire distinto.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el tubo en forma de serpentín, la distancia existente entre las secciones paralelas, disminuye en dirección hacia la salida del horno, ascendiendo dicha distancia, en el primer tercio de la longitud del tubo entero, a por lo menos 1,5 veces el diámetro exterior del tubo, mientras que en el último tercio, es, como máximo, igual al diámetro exterior del tubo.

20. 5.- Procedimiento para la descomposición térmica de hidrocarburos vaporizables; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
RADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

13 MAY. 1967