

401402



P.- 50.555

207/72

Incl. Cl. B 015 // C10 G

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE \_\_\_\_\_

SUBCLASE \_\_\_\_\_

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de ANTAR PETROLES DE L'ATLANTIQUE

sociedad anónima francesa

con domicilio en 4, rue León Jost, París 17ème, Francia

por: "PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR EN CONDICIONES SENSIBLE-  
MENTE ADIABATICAS REACCIONES CATALITICAS ENDOTERMI-  
CAS".

(Clase Internacional B01j, C10g)

BAD ORIGINAL

701402

19 MAY



La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para efectuar en condiciones adiabáticas reacciones catalíticas endotérmicas, en particular la reacción llamada de reforma catalítica de fracciones de petróleo, con vistas a la obtención de gasolinas de alto índice de octano, y de hidrocarburos aromáticos.

En numerosos procedimientos industriales, las reacciones efectuadas por vía catalítica son globalmente endotérmicas. Por tanto, durante la reacción de catálisis se produce en total una caída de temperatura, y los gradientes de temperatura varían con las zonas de catálisis. Así pues, es necesario compensar tales diferencias de temperaturas en el curso de operaciones continuas, para obtener rendimientos óptimos y productos que presenten características regulares en el curso del tiempo.

Se ilustrarán con más precisión las observaciones de la técnica anterior haciendo referencia al procedimiento de reforma catalítica de fracciones de petróleo.

Se recordará que este procedimiento catalítico de fabricación de gasolinas de alto índice de octano y de hidrocarburos aromáticos pone en juego diversas reacciones que, en su conjunto, son endotérmicas. Con este fin, para realizar el procedimiento, se utilizan reactores cilíndricos de dimensiones importantes, sobre todo en cuanto al diámetro, que contienen el catalizador de la reacción, y

401402

19 MAR



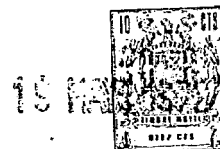
por el interior de los cuales se hacen pasar las fracciones de petróleo.

Debido al carácter endotérmico global de la reacción, se produce durante la catálisis una caída de temperatura que puede ser elevada, y cuya importancia depende, además, de la reactividad de la fracción de petróleo a tratar, en particular de su contenido de naftenos.

Por tanto, la caída de temperatura depende de las características químicas de la carga. Varía igualmente con el grado de intensidad de la reacción catalítica en el curso de la operación. En efecto, se sabe que la caída de temperatura en los reactores es más importante en el lugar de introducción de las fracciones de petróleo que en su salida. Por tanto, ya se ha intentado remediar el inconveniente de tal caída de temperatura en el curso de la realización del procedimiento aportando a la carga de reacción calorías que permitan volver a llevar la temperatura a un valor lo más próximo que sea posible a la temperatura óptima de catálisis.

Hasta ahora, la técnica anterior no ha indicado medios satisfactorios para mantener la temperatura óptima de catálisis. Se ha propuesto ya suministrar al sistema de reacción un exceso de calor que permita al sistema almacenar calorías suplementarias. Sin embargo, esta aportación de calor debe ser limitada, ya que si el recalentamiento es

401402



demasiado elevado implica a la vez la descomposición térmica parcial de la carga por craqueo, y el deterioro del catalizador.

5 A la inversa, si la elevación de temperatura no es suficiente, las reacciones catalíticas no se desarrollan en las mejores condiciones, y los rendimientos son insuficientes.

10 Por tanto, en la técnica anterior ha sido necesario proponer instalaciones más complicadas para la realización del procedimiento de reforma, con el fin de regular la temperatura de catálisis. Por ejemplo, se ha dispuesto un cierto número de reactores, interponiendo cada vez, entre dos reactores consecutivos, un horno o un circuito de calentamiento que vuelve a llevar la temperatura de la mezcla de reacción al valor fijado. Así se han podido disponer 3 e incluso 4 reactores en serie, lo que implica 2 o 3 pasos intermedios por aparatos de calentamiento.

15 Otro medio complementario utilizado en la técnica anterior consiste en prever 2 reactores en paralelo cuando se introduce la carga, para limitar la caída de temperatura en cada uno de ellos en el momento de la introducción inicial de la carga, cuya reactividad es entonces la mayor.

20 Además de su costo más elevado, tales dispositivos implican inconvenientes debidos a la multiplicación del número de reactores. En efecto, los reactores presentan diá



partir a lo largo de dichas zonas medios de calentamiento susceptibles de suministrar cantidades de calor variables a la corriente de reacción que se desplaza en cada una de dichas zonas, manteniéndose sensiblemente constante la  
5 temperatura en el seno de dicha corriente, durante su paso por dichas zonas.

La temperatura que la invención propone mantener sensiblemente constante puede ser determinada por la experiencia. En efecto, no se identifica forzosamente con  
10 la temperatura teóricamente óptima de catálisis. Se debe elegir la temperatura con vistas a obtener las condiciones óptimas de rendimiento, y el mejor comportamiento del catalizador y de la carga.

En el caso de la reforma catalítica, tal temperatura está comprendida entre 450 y 550°C.  
15

El medio que es propuesto esencialmente por la invención consiste en prever zonas de calentamiento independientes en el exterior de los tubos de catálisis.

Según la invención, el valor de la aportación de calorías es fijado según la temperatura interior del catalizador. Se pueden regular estos medios de calentamiento de manera conocida, cuando se conocen, por una parte, la temperatura interior del catalizador, tal como puede ser determinada, por ejemplo, mediante termopares y,  
20  
25 por otra parte, la temperatura exterior en el lugar consi

401402



10 11 12

derado del tubo.

La temperatura interior del catalizador puede ser considerada como la temperatura de referencia que se quiere fijar para la reacción.

5 La técnica conocida de regulación térmica utiliza ya de forma corriente la subordinación de una temperatura exterior respecto a una temperatura de referencia.

Los medios que la invención propone con más ventajas para el calentamiento del sistema de reacción son  
10 medios eléctricos o radiantes.

Así, se pueden prevér arrollamientos eléctricos para el calentamiento de los tubos, lo que permite asegurar una aportación de calorías individualmente a cada tubo y a ciertos lugares de cada tubo. Si se utilizan elementos radiantes se pueden disponer estos últimos de manera que el flujo calorífico caliente a varios tubos a la vez.  
15

La invención no excluye la posibilidad de aportar directamente calorías al catalizador en el interior de los tubos de reacción, por ejemplo haciendo pasar por ellos productos gaseosos calientes. Esta última forma de calentamiento podría ser ventajosa para diámetros de tubos relativamente importantes, pero de forma general el procedimiento de reforma catalítica de la invención recurre a hornos de tubos cuyos diámetros son relativamente  
20  
25



pequeños, lo que lleva a preferir los medios de calentamiento exteriores frente a los tubos. El diámetro de tales tubos cilíndricos, en efecto, puede ser corrientemente del orden de 100 a 250 mm.

5 De manera general, con las dimensiones clásicas de tubos, la transmisión del calor del exterior de los tubos a la carga y al catalizador no hace intervenir gradientes elevados de temperatura.

10 La aportación de calor exterior que está prevista por la invención permite alcanzar condiciones adiabáticas ya satisfactorias en la práctica, pero tal medio --- se combina aún más ventajosamente con una disposición particular de las zonas de catálisis que constituye una de las características complementarias esenciales del procedimiento  
15 de la invención. En efecto, la aportación de calor exterior puede permitir por sí sola un control de la temperatura en las diversas zonas de catálisis, pero la realización práctica de las condiciones adiabáticas es mejorada aún más por el reparto y la disposición del catalizador activo.

20 Sobre este tema, ya es sabido que es ventajoso disponer a la entrada de un tubo de reacción una capa inerte desde el punto de vista químico, constituida tan solo por el soporte del catalizador.

25 La invención prevé, más en particular, hacer que a esta capa inerte siga al menos una zona que contenga un

401402



catalizador diluido. El grado de dilución puede variar, por ejemplo, entre 10 y 90%, en función de las características del producto a tratar.

5 En particular, en el caso de la reforma de fracciones de petróleo, el grado de dilución dependerá del origen del petróleo crudo utilizado, así como del índice de octano deseado para la gasolina que se recoge al final de la operación.

10 Se definirán más adelante, en los ejemplos, diversos grados de dilución del catalizador teniendo en cuenta la velocidad espacial, es decir, la relación existente entre el caudal de la carga y el peso del catalizador activo.

15 Es ventajoso combinar la disposición de una zona de catalizador diluido con la introducción de zonas vacías que separen a las zonas de catálisis propiamente dichas. En todos los casos, el catalizador activo puro se halla en la última zona alcanzada por la corriente de reacción.

20 Gracias a la disposición del catalizador se obtienen, en relación a las condiciones adiabáticas, desviaciones menores que en los procedimientos anteriores, incluso sin modificar la aportación de calor exterior local, y ello con caudales de carga superiores. Dicho de otra forma, gracias a los medios previstos por la invención, se puede  
25 aumentar la velocidad espacial, obteniéndose a la vez ren-

dimientos al menos idénticos a los de la técnica anterior.

De manera análoga, en relación a las condiciones clásicas de reforma catalítica, la invención permite obtener rendimientos de índice de octano, o de compuestos aromáticos, sensiblemente superiores para una misma temperatura de funcionamiento.

Es igualmente digno de hacer observar que en una instalación que utilice los medios de la invención las presiones en el interior de las zonas de catálisis son inferiores a las de los aparatos convencionales, debido a que la pérdida de carga en el interior de los tubos es menor. Esto puede explicarse por el hecho de que, gracias a la disposición de las zonas de catálisis de la invención y a la supresión de los diversos hornos y reactores intermedios, el trayecto de las fracciones de petróleo en el lecho catalítico es más corto.

Otra ventaja de la invención es que las condiciones de trabajo del catalizador son más regulares, lo que permite obtener un desgaste menor de los catalizadores.

La invención será ilustrada, sin ser limitada, por los siguientes ejemplos, que se refieren a un tratamiento de reforma catalítica de una fracción de petróleo procedente de petróleos crudos del Oriente Medio o del Sahara, o de mezclas de ellos.

Los ensayos se han realizado en un reactor tubu-

401402



lar de 4,5 cm de diámetro interior y de 2 m de longitud.

Este tubo estaba dividido en seis secciones inde  
pendientes, calentadas individualmente por colchones de ca  
lentamiento. Las seis secciones en cuestión tenían las di-  
5 mensiones y el reparto que siguen:

Primera sección.- longitud: 25 cm

Segunda sección.- longitud: 25 cm

Tercera sección.- longitud: 25 cm

Cuarta sección.- longitud: 25 cm

10 Quinta sección.- longitud: 50 cm

Sexta sección.- longitud: 50 cm

En todos los ensayos, la carga ha sido introduci  
da fría, y la primera sección de calentamiento era llevada  
a una temperatura que permitiese la evaporación de la car-  
15 ga.

Se definirán ahora las notaciones utilizadas en  
la continuación de la descripción.

La velocidad espacial es el cociente del caudal  
de carga (en litros/hora) por el peso del catalizador acti  
20 vo. La velocidad espacial varía, por tanto, con el caudal,  
de la carga y con el peso del catalizador.

Las cifras que designan el carácter adiabático  
son las desviaciones máximas que separan (en más o en me-  
nos) a la temperatura medida efectiva, en la zona de catá-  
25 lisis considerada, de la temperatura teórica. Estas cifras



se dan para ensayos efectuados tanto bajo condiciones sensiblemente adiabáticas como bajo condiciones no adiabáticas.

5 En todos los ensayos, la presión de trabajo era 25 barías, y la recirculación de los gases se fijaba a 1 m<sup>3</sup> en condiciones normales/hora.

Se ha efectuado una serie de ensayos haciendo variar la velocidad espacial y la temperatura.

10 Los caudales de carga utilizados han sido elegidos iguales a 1,2 litros/hora, 2,4 litros/hora y 3 litros/hora. El catalizador estaba constituido por bolas de alúmina que servían de soporte a las sustancias activas catalíticas propiamente dichas. El catalizador utilizado era el disponible en el mercado bajo la denominación R D150C (Sinclair Baker).

15 La dilución del catalizador se obtenía mezclando cuidadosamente, en las proporciones deseadas, catalizador al 100% y bolas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solas.

20 Todas las cifras que siguen se dan para zonas de catalizador cilíndricas de 45 mm de diámetro interior.

Reparto A (longitud total de la zona de catálisis 1,25 m). Una zona neutra constituida por bolas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solas (longitud 0,53 m) más una zona de catalizador al 100% (el resto).

25 Reparto B (longitud total de la zona de catáli-

401402

10 1970



sis 1,25 m). Una zona neutra (0,53 m) más una zona vacía (0,12 m) más una zona de catalizador al 100% (el resto).

5            Reparto C (longitud total de la zona de catálisis 1,35 m). Una zona neutra (0,53 m) más una zona vacía (0,12 m) más una zona de catalizador al 50% (0,07 m) más una zona vacía (0,12 m) más una zona de catalizador al 50% (0,19 m) más una zona de catalizador al 100% ----- (el resto).

10           Reparto D (longitud total de la zona de catálisis 1,35 m). Una zona neutra (0,53 m) más una zona vacía (0,12 m) más una zona de catalizador al 25% (0,07 m) más una zona vacía (0,12 m) más una zona de catalizador al 50% (0,19 m) más una zona de catalizador al 100% (el resto).

15           Reparto E (longitud total de la zona de catálisis 1,42 m). Una zona neutra (0,53 m) más una zona vacía (0,05 m) más una zona de catalizador al 33% (0,05 m) más una zona vacía (0,12 m) más una zona de catalizador al 33% (0,13 m) más una zona de catalizador al 100% (el resto).

20           Para los cinco repartos anteriores, y con los caudales de carga antes citados, se han obtenido las velocidades espaciales siguientes:

Caudal, litros/hora: 1,2; 1,2; 2,4; 2,4; 2,4; 2,4; 3.

25           Reparto del catalizador: A, D, B, B, C, D, E, E.

Velocidades espaciales: 0,81; 0,98; 1,62; 1,62;



1,84; 1,96; 2,4; 2,55.

Además, se ha hecho variar la temperatura eligiendo tres valores próximos a las temperaturas clásicamente utilizadas para la reforma catalítica, a saber 180°C, 505°C y 509°C.

Se han efectuado igualmente ensayos, a título de comparación, con el reparto de catalizador A a 505°C y con una velocidad espacial de aproximadamente 0,8 (para un caudal de 1,2 litros/hora).

Los resultados de los ensayos para cada una de las temperaturas antes citadas se reúnen en las siguientes tablas 1, 2 y 3.

15

20

25

21.8.72



401402

401402

Tabla 1 - t = 480°C

Reparto A	Casa volumétrica		Rendimiento N.O. Lim-		N.O. 0,2	
	AD	NAD	volumétrico pio (1)	Lim-	Pb (2)	NAD
}	0,776	83,3	96,9	101,4		
	0,773	91,6	188,0	96,9		
0,81 v.e.*	AD	90	90,8	98,8		
	NAD	0,769	90,8	188,3	97,2	
Reparto B	AD	89	87,7	96		
	NAD	0,774	197	162,8	79,6	

7 aromáticos	rendimiento volumétrico de aromáticos, %		NITROSOS, %		Característico, %	
	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD
}	59	48,1	0		+15	-30
	44	40,3	2			-60
45	AD	44,2	5		+22	-10
	NAD	43	30,0	9		-50
59	AD	52,5	5		+5	-35
	NAD	34	55,0	0		+5

\* v.e. = velocidad espacial (1) N.O. limpio = índice de octano de investigación sin Pb

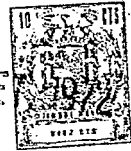
401402

Tabla 1 - t = 480°C

	Masa volumétrica		Rendimiento volumétrico aproximado		N.O. Limpio (1)		N.O. 0,5 Pb (2)		aromat
	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	
Reparto A {	AD ***	0,776	83,3		96,9		101,4		59
	NAD ***		0,773	91,6		88,0		96,9	
0,81 v.e. {	AD	0,768	90		90,8		98,8		49
	NAD		0,769	90,8		88,3		97,2	
Reparto B {	AD	0,778	89		87,7		96		59
	NAD		0,774	97		62,8		79,6	

\* v.e. = velocidad espacial (1) N.O. limpio = índice de octano de investigación sin Pb

401402 18 SE



NAD	aromáticos		Rendimiento volumé- trico de aromáticos, %		Martenos, %		Caracter adiabá- tico, °C	
	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD
	59		48,1		0		+15 -30	
36,9		44		40,3		2		-60
	49		44,2		5		+22 -10	
37,2		43		38,0		9		-10 -50
	59		52,5		5		+ 5 -35	
79,6		34		33,0		0		+ 5 -45

de  
ación

401402



## AD = adiabático (2) N.O. 0,5 Pb = índice de octano de investigación con 0,5% de Pb

### NAD = no adiabático

Tabla 2 - t = 505°C

	Masa volu- métrica		Rendimiento volumétrico		N.O. limpio		N.O. 0,5 Pb (2)		% arco- máticos		Rendimien- to volumé- trico de aromáticos%		Nafta Caracteri- nos, % adiabáti- co, 20	
	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD
Reparto A AD	0,784	76,8	100,4	105,2	69	53	0	0	0	0	0	0	0	-30
0,81 v.e. NAD	0,771	86,2	92,4	99,4	50	43,5	0	0	0	0	0	0	0	+10% -30
Reparto D AD	0,783	81	99,2	103,5	50	41	0	0	0	0	0	0	0	+5 -15
0,98 v.e. NAD	0,772	93	78,4	89,5	37	34	6	6	6	6	6	6	6	-58
Reparto E AD	0,785	84	94	99,3	50	42	0	0	0	0	0	0	0	-18
2,4 v.e. NAD	0,782	90	76,6	88,1	40	36	23	23	23	23	23	23	23	-48
Reparto F AD	0,792	79	95,1	99,0	56	44	0	0	0	0	0	0	0	+5 -5
2,55 v.e. NAD	0,733	93	68,4	81,7	42	39	10	10	10	10	10	10	10	-45

(1) N.O. limpio = índice de octano de investigación sin Pb  
 (2) N.O. 0,5 Pb = índice de octano de investigación con 0,5% de Pb

# V.e. = velocidad espacial  
 ## AD = adiabático  
 ### NAD = no adiabático



Tabla 3 - t = 509°C

	Masa volumétrica		Rendimiento a volumen		N.O. lim N.O. 0,5		% aromáticos		Rendimiento volumétrico de aromáticos		Carácter	
	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD	AD	NAD
Reparto B	0,790		66	100,5	100,4		71		46,9	7	+20	
1,62 v.e.	0,781		70	91,5	98,5	68			47,6	13		-45
Reparto C	0,787		98	99,3	101,6	66		49,5	10		-28	
1,84 v.e.	0,778		75	81,0	91,6	43		42,1		0		-55
Reparto D	0,787		95	98,5	103,7	65		52,6	1	+10		-5
1,96 v.e.	0,775		81	82,0	92,8	46		43,7		0		-55

\* v.e. = velocidad espacial (1) N.O. limpio = índice de octano de investigación sin Pb  
 \*\* AD = adiabático (2) N.O. P,5 Pb = índice de octano de investigación con 0,5% Pb  
 \*\*\* NAD = no adiabático

En una forma de realización de la invención conveniente para las aplicaciones industriales, los medios de calentamiento previstos a lo largo de las zonas de reacción son quemadores llamados radiantes.

401402 . 3 31



A continuación se describirá un ejemplo de la instalación utilizada en este caso, con referencia a los dibujos anejos, en los que:

La figura 1 es una vista esquemática en corte axial del reactor de reforma catalítica con sus equipos

401402



asociados.

La figura 2 es un corte transversal a mayor escala, según la línea II-II de la figura 1.

La figura 3 es una vista de un tubo de catálisis con las diversas zonas de reacción y los elementos radiantes asociados.

La figura 4 es un esquema de alimentación de combustible a los elementos radiantes correspondientes a la disposición de la figura 3.

La figura 5 es un gráfico comparativo que muestra la evolución de las temperaturas a lo largo de un tubo de catálisis según la invención, cuando se hace pasar por el tubo una carga gaseosa inerte y una carga sometida a la reacción.

El aparato representado esquemáticamente en la figura 1 comprende un reactor designado por la referencia general 10. Este reactor constituye un horno alargado cuya sección es rectangular (figura 2). De manera conocida, las paredes 10a del horno están guarnecidas con material aislante refractario en las partes en que no hay quemadores radiantes. Se observará (figura 2) que la anchura del horno, visto en corte, es pequeña en relación con su longitud, que asciende a varias decenas de veces la anchura, teniendo por tanto la sección del horno el aspecto de un rectángulo aplastado. El horno está colocado en la posición vertical repre-

401402

10 MAR 1973



5 sentada en la figura 1, y su altura corresponde sensiblemente a la de los tubos 1 de catálisis. En su parte inferior están previstas unas válvulas de expansión (referencia 12), y en la parte superior una chimenea 13 para la evacuación de los humos.

En la figura 1 se ha representado un solo tubo 1 de catálisis con el reparto esquemático de las zonas de reacción propuesto por la invención. Este reparto será ilustrado más en detalle con referencia a la figura 3.

10 Las paredes longitudinales del horno llevan unos elementos radiantes 2 y 3 repartidos en zonas de calentamiento en ciertas partes de la altura del horno (véase figura 3); en corte transversal (figura 2) se ve que en las zonas de calentamiento los radiadores 2 y 3, respectivamente,  
15 están dispuestos yuxtapuestos por toda la longitud del horno. Los elementos radiantes 2 y 3 están pues dispuestos en dos filas paralelas, extendiéndose los tubos 1 de catálisis entre dichas filas. La disposición es tal que un elemento radiante de una fila 2 está escondido al menos parcialmente,  
20 y de preferencia casi totalmente, por un tubo 1 de catálisis, en relación con un elemento radiante 3 de la otra fila, de manera que el flujo calorífico emitido por una fila de elementos radiantes no llegue directamente a la otra fila, y viceversa. Así, los tubos 1 de catálisis están inter-  
25 puestos entre las dos filas de elementos radiantes, 2 y 3.

401402

1952



En la figura 2 se representa una disposición simple de los tubos 1 de catálisis. Los tubos 1 están repartidos en dos filas, ilustradas por las líneas aa y bb, y están dispuestos al tresbolillo unos en relación a los otros, estando  
5 situado un tubo de la fila aa entre dos tubos de la otra fila bb, y recíprocamente. Gracias a esta disposición, cada tubo recibe el flujo máximo de calor radiado por los quemadores, y al mismo tiempo el reparto de este flujo es el más homogéneo posible en una sección plana del tubo,  
10 perpendicular a su eje. En estas condiciones resulta de ello la casi eliminación de las disparidades de calentamiento, y en consecuencia de los recalentamientos locales.

Se describirán ahora, con referencia a las figuras 1 y 2, los medios asociados al horno 10.

15 En la figura 1 se representa esquemáticamente un horno 11 de precalentamiento. Comprende un haz 4 de tubos para el recalentamiento de la carga (gas de recirculación + hidrocarburo, por ejemplo nafta que ha sido sometida a una desulfuración en una unidad de desulfuración conocida  
20 y no representada).

Igual que el horno 10, el precalentador 11 presenta una sección rectangular aplastada (figura 3). Los tubos 4 están repartidos en dos planos verticales paralelos, y están dispuestos entre dos filas de elementos radiantes  
25 7 y 8. En el precalentador 11, la disposición de los tubos

401402



4, entre ellos y respecto a los elementos radiantes 7 y 8, puede ser ventajosamente parecida a la de los tubos 1 y los elementos radiantes 2 y 3 en el horno 10.

5 Uno o varios cambiadores 14 y enfriadores 14', del tipo de doble tubo, por ejemplo, reciben por la canalización 5' los efluentes gaseosos que salen a temperatura elevada por la parte inferior del horno 10. Estos últimos intercambian su calor con la carga que entra a la fabricación y es introducida por 5, la cual carga se recalienta.  
10 Después, los efluentes, ya previamente enfriados de esta manera, consiguen su enfriamiento en el refrigerante 14, con circulación de agua, por ejemplo antes de ser evacuados.

15 La carga que entra a la fabricación sale del cambiador 14 por la canalización 9, y es llevada al horno 11 de precalentamiento, que consigue la evaporación del hidrocarburo y lleva al conjunto de la carga hasta las proximidades de la temperatura elegida para la reacción, en el horno 10, en donde entra por la tubería 6.

20 Los humos que salen de las chimeneas 13 y 15 de los hornos 10 y precalentadores 11 son utilizados para producir vapor de agua en una caldera no representada, o para cualquier otro uso.

25 La utilización de la energía calorífica disponible es adaptada a las necesidades por el experto en la téc

401402



5 nica. Según la temperatura y el volumen de los efluentes gaseosos que salen por la parte inferior del horno 10, y las características de los cambiadores 14 y 14', se puede regular el precalentador 11, controlando los elementos radiantes 7 y 8 de manera que se evapore completamente la nafta y sea llevada en 6 hasta la temperatura elegida para introducirla en la zona de catálisis.

10 Se describirá a continuación, con referencia a las figuras 3 y 4, la disposición de los elementos radiantes por la altura de un tubo 1 de catálisis, y su alimentación.

En la figura 3, el tubo 1 de catálisis presenta un reparto especialmente concebido según la invención, y comprende sucesivamente, de arriba a abajo:

- 15
- una capa 16 llena de bolas inertes constituidas únicamente por el soporte del catalizador.
  - un espacio 17 vacío de materia.
  - una capa 18 que contiene un relleno de catalizador activo y soporte inerte, representando el catalizador activo aproximadamente el 33% del volumen total de esta capa.
- 20
- un espacio 19 vacío de materia.
  - una capa 20 con catalizador activo, en proporción de aproximadamente el 33% en volumen en relación al volumen total de esta capa.
- 25

401402 19



- un espacio 21 vacío de materia.

- una capa 22 con catalizador activo en una proporción de aproximadamente el 33% en volumen en relación al volumen total de esta capa.

5 - una capa 23 que contiene 100% de catalizador activo sobre un soporte.

- un espacio terminal 24 vacío de materia.

Las dimensiones relativas de estos diversos espacios y capas están representadas en tamaño natural en la figura 3, quedando entendido que sus dimensiones verticales  
10 variarán en proporción a la altura real del tubo.

Para simplificar, se ha representado un solo tubo de catálisis. Los otros tubos 1 del horno 10 están dispuestos de manera idéntica. Igualmente, se han indicado en la  
15 figura 3 tres zonas A, B y C que serán descritas con detalle más adelante, con referencia a la figura 5.

Respecto al tubo 1 se disponen los elementos radiantes de calentamiento.

De arriba a abajo, se hallan sucesivamente:

20 - un elemento radiante 25 frente a la capa 18.  
- un elemento radiante 26 frente a la capa 20.  
- cuatro elementos radiantes 27 a 30, frente a las capas 21 y 22.

25 - diez elementos radiantes 31 a 40, frente a la capa 23.

401402



- tres elementos radiantes 41 a 43, frente al espacio 24.

5 Así, el horno 10 contiene baterías de elementos radiantes dispuestos por zonas, estando apilados por la altura del horno.

10 En el ejemplo de realización elegido, el tubo es un tubo de 3-1/2" sch 40 (como en el sector de las instalaciones de tratamiento de los hidrocarburos de petróleo). Se utilizan elementos radiantes cuya superficie de radiación es un rectángulo de 20 x 14 cm aproximadamente, que son fabricados por la sociedad francesa Antargaz SA, y que están disponibles en el mercado bajo la denominación "Brique (ladrillo) R 15". Evidentemente, se podrían utilizar otros tipos de elementos radiantes.

15 Es ventajoso utilizar elementos radiantes del mismo tipo, por razones económicas. Con fines de simplicidad, solo se ha representado, en la figura 3, una línea vertical de elementos radiantes dispuestos a lo largo del tubo 1. Evidentemente, existe otra línea de elementos radiantes situada frente a la primera, según se ha explicado precedentemente con referencia a la figura 2. Esta segunda línea no aparece en la figura 3, pero ha sido representada en la figura 4, que es un esquema de alimentación con combustible de los elementos radiantes.

25 Una canalización 44 común constituye la entrada

79 MAYO



401402

principal de combustible, que puede ser gasolina ligera,  
gas natural, gas de ciudad, propano, butano, queroseno,  
gas-oil u otro combustible conocido para la alimentación  
de los elementos radiantes, previamente mezclado o no con  
5 el aire necesario para su combustión. El tipo de elemen-  
tos radiantes está evidentemente adaptado al combustible  
utilizado. En el conducto 2 se sitúa una válvula 45 de re-  
tención y una válvula 46 reguladora sirve para controlar  
el caudal de combustible. A partir de la válvula 46, la  
10 corriente de combustible se divide en dos partes, 47 y  
48, para alimentar respectivamente a las dos líneas de  
elementos radiantes.

La parte del dispositivo de alimentación de la  
línea de elementos radiantes situada frente a los elemen-  
15 tos radiantes 25 a 43 es absolutamente idéntica a la de la  
línea de elementos radiantes 25 a 43. Por tanto es inútil  
describirla en detalle.

Se describirá solamente la alimentación de los  
elementos radiantes 25 a 43 a partir del conducto 48. Se  
20 ha representado esquemáticamente en 49 un cabezal de segu-  
ridad que mediante un dispositivo de subordinación no re-  
presentado permite un corte automático de la alimentación  
de combustible, en caso de un incidente.

En la canalización 48 se injertan canalizaciones  
25 secundarias 50 a 57. En cada una de estas canalizaciones se

401402



5 monta una válvula V, por ejemplo del tipo de grifo de aguja, y un órgano de mando manual, por grupo de elementos radiantes. El órgano de mando manual está esquematizado por una válvula L. El mando individual de cada uno de los elementos radiantes 25 a 43 se asegura por válvulas V'. Los grupos de elementos radiantes están asociados como se ha descrito en la figura 4.

10 Los elementos radiantes utilizados en el procedimiento de la invención presentan numerosas ventajas prácticas.

15 Presentan en primer lugar una gran flexibilidad para la marcha de la instalación. Por ejemplo, si se quiere aumentar la potencia de calentamiento, se puede cambiar de elementos radiantes y disponer elementos radiantes más potentes, o bien, conservando los mismos elementos radiantes, situar elementos radiantes suplementarios en los lugares que se han dejado libres entre los que ya están montados, y que han sido descritos anteriormente.

20 Un mismo tipo de elementos radiantes permite hacer variar la potencia de calentamiento entre grandes límites. Para el tipo de elementos radiantes "Brique R 15" particulares, utilizado en la forma de realización descrita, la potencia unitaria puede variar entre 1500 y 5000 cal/hora, y en régimen medio es de 3000 a 3500 cal/hora, aproximadamente.

25

401402

19 1972



Además, gracias a la utilización de los elementos radiantes, los tubos de catálisis resisten mejor a las contracciones térmicas. Debido a la alimentación individual de los elementos radiantes asociados a un tubo, es fácil conti  
5 nuar haciendo funcionar el horno aún cuando se haya puesto un tubo fuera de uso. Basta entonces con parar la alimentación de la línea vertical de elementos radiantes correspondiente al tubo dañado.

Se notará también que los elementos radiantes per  
10 miten una marcha muy flexible del precalentador 11. Los efluentes que proceden del reactor de catálisis suministran una parte no despreciable de la energía calorífica necesaria para el calentamiento de la carga. Los elementos radian  
tes 7 y 8 son fuentes de reposición de calor, y se utilizan  
15 para la regulación. En efecto, es muy fácil subordinar el caudal de alimentación de los elementos radiantes, es decir, su potencia de calentamiento, con la temperatura de sa  
lida de la carga, con el fin de que esta última esté lo más próxima que sea posible a la temperatura óptima de entrada  
20 en el reactor 10.

Por tanto, la utilización de los elementos radian  
tes es ventajosa tanto en un horno cuyos tubos no contengan catalizador, tal como el precalentador 11, como en un reactor del tipo del horno 10.

25 En un tubo de catálisis dispuesto según la inven-



401402

ción, esta utilización permite paliar durante un cierto tiempo el desgaste del catalizador en su parte superior, aceptando el desplazamiento hacia la parte baja del tubo de la zona de reactividad principal sobre catalizador pu-  
5 ro. Esta es la razón de ser de los elementos radiantes 41-42-43.

En fin, gracias a la utilización de un número de elementos radiantes mayor que el estrictamente necesario, ésta permite la adaptación a diferentes marchas, pero tam-  
10 bién, y sobre todo, conseguir en los tubos densidades térmicas que pueden variar en grandes proporciones. Así se pueden obtener grados de transferencia muy variables, y en consecuencia diferencias muy diversas de temperaturas entre carga interior y pared, que pueden descender hasta so-  
15 lo algunos grados si es necesario.

Estos elementos radiantes presentan las siguientes particularidades:

- ninguna llama desnuda susceptible de lamer los tubos, por tanto ningún sobrecalentamiento local intempestivo.  
20

- obtención de un rendimiento de radiación mayor del 55-60%, en relación al calor útil, según las temperaturas de funcionamiento.

- posibilidad de conseguir la disociación casi absoluta, en el horno, de la acción de los humos por convec-  
25

401402 : 6 SEP 1972



ción y de la radiación, y por tanto posibilidad de una dosificación de calor muy precisa.

5                   - la radiación está bien definida geométricamente, ya que el quemador tiene por si mismo una forma geométrica bien definida. Por ser muy direccional el calor emitido por radiación (aproximadamente el 85% del calor total radiado útil está situado en el volumen engendrado por una recta que se apoya en el contorno del emisor, y formando 30° con la normal a éste), es efectivamente posible, debido  
10 a la alimentación de combustible separada por cada quemador (o grupo de quemadores), regular efectivamente la cantidad de calor suministrada al tubo, respecto a cada quemador (o grupo de quemadores).

15                   - grandes variaciones de la potencia consumida (del 1 a 6 ó 7%).

Se hará a continuación un ejemplo de realización práctica del procedimiento de la invención, que es llevado a la práctica en el aparato representado en los dibujos anejos, y ha sido descrito precedentemente.

20                   La invención se aplica a la reforma de nafta, y se tratan 40 kg/hora de carga de nafta por tubo, con un volumen de 45 m<sup>3</sup>/hora de gas de recirculación que contiene del orden de 75% de hidrógeno, estando constituido el resto por diversos hidrocarburos ligeros (sobre todo metano) formados  
25 en el curso de las reacciones y no eliminados en el enfriamiento.

401402



miento.

El calentamiento de la carga y la evaporación de la parte de hidrocarburos necesitan 25.000 cal/hora para los tonelajes indicados:

5                   - aproximadamente la mitad se suministra en el cambiador 14, por los efluentes que salen de la reacción (estos son enfriados de esta manera hasta 270°C, y luego hasta 20°C por el enfriador 14' con agua).

10                   - la segunda mitad es suministrada por el precalentador 11, que está constituido por un cierto número de tubos de 3/8" sch 40, longitud 2 m; se necesitan cinco tubos del precalentador para calentar de 260 a 525°C la carga procedente de 1 tubo del horno reactor 10.

15                   Estos tubos, situados verticalmente, como se ha indicado antes, son calentados por elementos radiantes que desarrollan una potencia media de 3000 cal/aparato. Temperatura de emisión, aproximadamente 890°C; 8 elementos radiantes dispuestos en 7 y 8 permiten calentar dos veces cinco tubos del precalentador.

20                   Cada tubo 1 reactor tiene una longitud de 6 m, y está equipado como se ha descrito anteriormente. Las alturas respectivas de las diversas zonas y capas definidas en la figura 3 son las siguientes:

25                   capa 16: 20 cm           capa 20: 25 cm  
                  espacio 17: 18 cm       espacio 21: 43 cm

401402



capa 18: 25 cm            capa 22: 67 cm  
espacio 19: 43 cm        capa 23: 270 cm  
                              espacio 24: 90 cm

La velocidad espacial horaria de líquido media  
5 por hora, es decir, el volumen de carga de líquido por hora en relación al peso de catalizador, se ha tomado aproximadamente igual a 2,5. Se utilizan 32 elementos radiantes (16 de cada lado) para dos tubos para el calentamiento, habiendo 3 en reserva como se ha indicado anteriormente. Este número es superior al que debería ser estrictamente.  
10 Sin embargo, éste está definido no únicamente por la cantidad de calor a suministrar (que es del orden de 25.000 cal/hora y por tubo en promedio, y que puede ascender a más de 30.000), sino por el deseo de asegurar un buen reparto  
15 del calor todo a lo largo del reactor. Se dispone además de una flexibilidad mayor para un trabajo de severidad más grande.

Para tratar 2500 kg/hora de carga, hacen falta en este caso 60 tubos análogos a los descritos, y el calor es aportado al horno por 896 elementos radiantes (por razones constructivas). En la sección A del tubo el calor a  
20 aportar es el 0%, en la sección B del tubo el calor a aportar es el 25%, y en la sección C del tubo el calor a aportar es el 75%, del calor total, en los tres casos.

25 La figura 5 ilustra la realizabilidad de la in-



vención. Esta figura es un diagrama en el que el eje de ordenadas corresponde al eje del tubo 1 de catálisis representado en la figura 3, llevándose las temperaturas en abscisas, de manera que el origen se encuentra definido por la temperatura media de la reacción, que se sitúa entre 480 y 530°C y que, en el ejemplo elegido, es igual a 500°C. De una y otra parte del origen se llevan las diferencias de temperatura  $\Delta t$ . En tal diagrama se pueden seguir las diferencias de temperatura en las diversas zonas de reacción en relación a la temperatura.

El diagrama muestra la curva (1) obtenida sin carga, es decir, la forma de la evolución de la temperatura a lo largo del tubo de catálisis por el que se hace pasar un gas no reactivo (heptano normal) sin que haya reacción.

La curva (2) representa la forma de la evolución de la temperatura a lo largo del tubo de catálisis por el que se hace pasar nafta, efectuándose entonces según la invención la reacción de reforma.

La curva (3) da la evolución de la temperatura en el caso de que la marcha del reactor no sea adiabática.

La comparación de las curvas permite sacar las siguientes conclusiones:

a) en la zona de ajuste preciso de la temperatura (zona A por debajo del catalizador) no se tiene ni reacción casi isotérmica ni casi adiabática, pero no se busca este

401402 19 MAR 1963



estado, ya que no se trata de una zona de reacción.

5 b) en la zona B (primera parte superior del reactor) que es, en general, una zona de carácter endotérmico bastante intenso, el carácter casi adiabático es obtenido por control del efecto endotérmico de reacción, gracias a la disposición y a la concentración del catalizador.

10 Por tanto, de forma esencial no hay intercambio de calorías con el exterior debido a la reacción propiamente dicha. La aportación de calorías no interviene más que para compensar las pérdidas caloríficas exteriores, y, evidentemente, a causa de la consecución más o menos perfecta del estado adiabático (estado casi adiabático).

15 c) la zona B precedente no representa más que de 1/4 a 1/3 de la altura total del reactor. El resto (zona C) trabaja de forma casi adiabática, no haciendo la aportación de calorías más que compensar las pérdidas caloríficas exteriores, de la manera en que lo haría un calorífugo perfectamente eficaz.

20 El trazado de la curva (3) muestra la evolución de las temperaturas en el caso de que la reacción no sea adiabática. Se ve que estas temperaturas se hacen muy inferiores al valor que se ha elegido para la reacción.

25 No hay que decir que la invención puede ser aplicada a cualquier tipo de catalizador conveniente para la reacción de reforma catalítica. A título de ejemplos, cata

401402

19 MAR 1972



lizadores conocidos que responden a las necesidades de la  
invención son:

5                   - el catalizador Sinclair Baker tipo RDI 50 C,  
con 0,35% de platino sobre soporte de alúmina, vendido por  
la sociedad alemana Kalichemie.

                  - los catalizadores disponibles en Francia bajo  
la denominación "Procatalyse" tipo RG 404 o RG 414, respec  
tivamente con 0,6% y 0,35% de platino sobre soporte de alú  
mina.

10                   Estos catalizadores son convenientes para la re-  
forma en medio hidrogenado.

                  Igualmente, se ha indicado antes a título de  
ejemplo un reparto concreto de los elementos radiantes a  
lo largo del tubo de catálisis. Este reparto estaba adapta  
do a la disposición del catalizador en el tubo, pero con  
15                   toda evidencia puede ser modificado para tener en cuenta  
otra disposición del catalizador , y la reactividad de la  
carga de hidrocarburo específicamente tratada.

20

#### REIVINDICACIONES

25                   Los puntos de invención propia, no nueva, pero

4-5-72

- 33 -

401402

19 MAR 1972



no presentada, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5 1. Procedimiento para efectuar en condiciones  
sensiblemente adiabáticas reacciones catalíticas endotérmicas, que consiste fundamentalmente en introducir la corriente de reacción en al menos una zona de catálisis constituida por al menos una zona que contiene catalizador diluido, y que puede estar precedida por su parte por una zona que contiene un soporte inerte de catalizador, estando seguida dicha zona de catalizador diluido por una zona de catálisis clásica propiamente dicha, pudiendo además estar cada una de dichas zonas separada de las zonas vecinas por zonas intercaladas que no contienen materia alguna, y/o re  
10 partir a lo largo de dichas zonas unos medios de calentamiento susceptibles de suministrar cantidades de calor variables a la corriente de reacción que se desplaza por cada una de dichas zonas, siendo mantenida la temperatura en el seno de dicha corriente sensiblemente constante durante  
15 su paso por dichas zonas.  
20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, para la reforma catalítica de fracciones de petróleo, la temperatura es mantenida entre 450°C y 550°C, particularmente entre 470°C y 520°C.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

4-5-72

*McE*

401402

19 MAYO



racterizado porque la temperatura de referencia es medida en el interior de la zona de catalizador considerada, y es regulada por una aportación de calor exterior.

5 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de calentamiento exterior de los tubos son resistencias eléctricas arrolladas alrededor de cada tubo, en ciertos lugares.

10 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de calentamiento exterior de los tubos son elementos radiantes cuyo flujo calorífico está dirigido sobre varios tubos.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grado de dilución de las zonas de ca tálisis que separan la zona inerte de entrada de la zona activa al 100% de salida está comprendida entre 10 y 90%.

20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prevé una aportación complementaria de calorías al catalizador del interior de los tubos de reacción, haciendo pasar por ellos, por ejemplo, los productos gaseosos calientes.

8. Procedimiento para efectuar en condiciones sensiblemente adiabáticas reacciones catalíticas endotérmicas.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante cede, y con los fines que se han especificado.

4-5-72

ME

401402

19



Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 MAYO 1972

5

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Per Poder

10

15

20

25

4-5-72  
ATA.