

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



① ES	①① NUMERO 449.195	①② A1
	②① FECHA DE PRESENTACION 25-6-1976	

P.- 63.298
Dr. 1373-TB/
hal

PATENTE DE INVENCION

①④ PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO 75/20.092	26-6-75	Francia

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

⑥④ TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR REACCIONES CATALITICAS ENDOTERMICAS"
--

⑦① SOLICITANTE (S) ANTAR PETROLES DE L'ATLANTIQUE
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 4, rue León Jost, PARIS 17 ^{ème} , Francia
--

⑦② INVENTOR (ES) Jean Joseph Nicolas Patouillet
--

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ
--

P 63.298

1 La presente solicitud se refiere a perfeccionamientos introducidos en el objeto de la patente de introducción española nº 401402.

5 Se recordará que la patente se refiere de manera general a un procedimiento para realizar reacciones catalíticas endotérmicas, consistente fundamentalmente en introducir la corriente de reacción en al menos una zona de catalísis, constituida por al menos una zona que contiene catalizador diluído, y que puede estar, a su vez, precedida por una zona
10 que contiene un soporte inerte de catalizador, estando seguida dicha zona de catalizador diluído por una zona de catalísis clásica propiamente dicha, pudiendo además cada una de dichas zonas estar separada de las zonas vecinas por zonas intercaladas que no contienen ninguna materia, y/o en repartir a lo largo de dichas zonas unos medios de calentamiento
15 susceptibles de suministrar cantidades variables de calor a la corriente de reacción que se desplaza en cada una de dichas zonas, siendo mantenida sensiblemente constante la temperatura en el seno de dicha corriente durante su paso por
20 dichas zonas.

Tal procedimiento halla una aplicación particularmente interesante en la reformación catalítica de fracciones de petróleo. Según una característica ventajosa, los medios de calentamiento se disponen en el exterior de los tubos de
25 catalísis, por ejemplo tubos de horno de reformación, y están constituidos sobre todo por elementos radiantes cuyo flujo calorífico se puede dirigir sobre varios tubos. Según otra característica preferida, se controla el carácter endotérmico de la reacción jugando a la vez sobre el calentamiento y sobre la reactividad de la masa catalítica, siendo re-
30

1 regulada esta por una dilución apropiada del catalizador puro, adaptada a la capacidad de reacción de la carga en función de su grado de transformación.

5 Se puede prever así, entre la zona inerte de entrada y la zona activa de salida que contiene el catalizador con 100% de pureza, unas zonas de catálisis sucesivas cuyo tanto por ciento de dilución varía entre 10 y 90%, en relación al catalizador puro. Para la dilución se prevé utilizar de preferencia el soporte inerte del catalizador, antes de su im-
10 pregnación por las especies químicas catalíticamente activas.

Gracias al procedimiento de la patente española nº 401402 se obtiene todo a lo largo de un reactor que comprende un haz de tubos de catálisis un perfil de temperatura que se parece al de una isoterma.

15 La presente invención tiene por objeto un procedimiento del tipo descrito, pero en el que se puede obtener sobre todo perfiles de temperatura variables a lo largo de los tubos de reacción, y adaptar así el perfil de temperatura a la velocidad de reacción en la zona considerada.

20 La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento del tipo descrito, que permite en numerosos casos una simplificación más grande de la disposición de los tubos de catálisis.

25 La invención tiene aún por objeto un procedimiento del tipo descrito, que permite una mayor flexibilidad de puesta en uso, y en particular una adaptación fácil a cargas a tratar de características químicas muy diferentes.

30 La invención tiene como otro objeto un procedimiento del tipo descrito, que permite mantener en un valor prácticamente constante la temperatura en una sección recta de tu-

1 bo de catálisis, o bien, en otros términos, disminuir hasta
valores mínimos los gradientes de temperatura en la direc-
ción transversal de los tubos de reacción.

5 El procedimiento según la presente invención se caracte-
riza porque se utilizan zonas de catálisis alargadas que
comprenden como máximo dos zonas de catalizador diluido, y
de preferencia una zona única de catalizador diluido, dis-
puestas antes de la zona de catalizador puro, si se conside-
ra el sentido de la corriente de reacción introducida, y por
10 que se realiza la dilución con un material a granel, diferen-
te del soporte inerte del catalizador y mejor conductor del
calor que dicho soporte inerte, lo que permite adaptar el
perfil de temperatura, a lo largo de la zona de reacción, a
la velocidad de reacción en esta. En el procedimiento de la
15 invención, como en el de la patente antes citada, es ventu-
joso hacer preceder la zona de catalizador diluido, si es
única, o la primera zona de catalizador diluido, si hay dos,
por una zona inerte constituida por el soporte de cataliza-
dor solo.

20 Para realizar la dilución se utiliza, según la inven-
ción, un material a granel o una mezcla de tales materiales,
cuya conductividad calorífica es superior a la del soporte
inerte. Se puede recurrir sobre todo a materiales metálicos,
puros o aleados, homogéneos o fritos. Son ejemplos de ta-
25 les materiales el aluminio, acero inoxidable y otras aleacio-
nes metálicas tales como las aleaciones de aluminio y de man-
ganeso.

30 En el sentido de la presente descripción, la expresión
"material a granel" designa un material que se halla en for-
ma de elementos separados. La forma de estos elementos no es

1 crítica. Por ejemplo, se pueden utilizar tanto materiales
constituídos por elementos cilíndricos, tales como bastoncillo-
llos, como elementos generalmente esféricos, tales como grán-
nulos.

5 La dimensión de los elementos del diluyente se debe to-
mar igualmente en consideración para obtener mejores resul-
tados, es decir, un gradiente mínimo de temperatura en la
sección recta de los tubos de catálisis. Por ejemplo, se ha
hallado que en el caso de la reformación de fracciones de pa-
10 tróleo resultan convenientes unas dimensiones del orden de
1,5 a 5 mm de diámetro y de 5 a 10 mm de longitud para ele-
mentos cilíndricos en forma de bastoncillos, así como 1,5 a
5 mm de diámetro para elementos de forma general esférica.
Estas cifras no tienen más que un valor indicativo, y pueden
15 variar. El experto en la técnica estará en medida de deter-
minar los valores óptimos por estudios teóricos sobre las
transferencias térmicas en los tubos de reacción, y por en-
sayos previos.

20 Como se ha indicado antes, se prevén como máximo dos
zonas de catalizador diluido antes de la zona de catalizador
puro. En el caso de que haya dos zonas de catalizador diluido,
se utilizan ventajosamente los valores mayores de la dilución
cerca de la zona de catalizador puro. Por ejemplo, se puede
prever una zona de catalizador diluido al 10% y una zona de
25 catalizador diluido al 50% antes de la zona de catalizador
puro. En el caso de que se utilice una zona única de catali-
zador diluido, su dilución se situará en valores medios com-
prendidos entre 10 y 50%, por ejemplo a aproximadamente 40%.

30 Todas las zonas de catalizador, diluido y puro, estan
ventajosamente precedidas por una zona que no contiene más

1 que el soporte inerte del catalizador, por ejemplo alúmina.

Se ha observado que con los medios propuestos por la invención se disminuían los gradientes de temperatura, transversalmente a los tubos de catálisis, en más de la mitad e
5 incluso hasta tres cuartos de los valores anteriormente obtenidos.

Se han efectuado medidas de la temperatura en el seno del lecho catalítico, en una sección recta de tubo, con el fin de poner en evidencia la influencia de la naturaleza del
10 diluyente sobre las transmisiones térmicas radiales. Para ello se han dispuesto termopares en diferentes lugares del lecho catalítico, por una parte en una dirección paralela a la dirección del flujo calorífico emitido por los elementos radiantes, y pasando por el centro del tubo, y por otra parte
15 en una dirección que forma un ángulo de 120° con la dirección precedente. Estas medidas se han hecho igualmente en el centro del tubo. De esta manera se pueden trazar las curvas isotermas en el interior del lecho catalítico, y determinar a la vez la temperatura media del lecho catalítico, y
20 la desviación media de temperatura entre la pared interior del tubo y el centro del lecho catalítico. Así se puede poner en evidencia la influencia de la naturaleza de las dimensiones y de las características propias del diluyente.

Se han comparado los resultados obtenidos con los siguientes diluyentes:
25

- (a) ensayo testigo: dilución del catalizador con alúmina porosa que sirve de soporte del catalizador, y que tiene una conductividad térmica de $0,75 \text{ Kcal/m}^2/\text{m}/^\circ\text{C/h}$;
- (b) ensayo según la invención: dilución del catalizador puro
30 con bastoncillos de acero inoxidable frito que tiene

1 una conductividad térmica de 8 Kcal/m²/m/°C/h;

(c) ensayo según la invención: dilución del catalizador puro con bastoncillos de aleación de aluminio y de manganeso, que tiene una conductividad térmica del orden de 190
5 Kcal/m²/m/°C/h;

Se han registrado las desviaciones de temperatura medias entre la pared interior del tubo y el centro del tubo, para diversas intensidades de reacción, en el caso de la reformación catalítica, siendo evaluada la intensidad de la
10 reacción según el valor del índice de octano del reformado. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla I:

TABLA I

Desviación de temperatura media pared interior-centro

	Intensidad de reacción	
	NO* = 97/98	NO* = 93/94
15 Dilución con alúmina	46°C	
Dilución con acero inoxidable fritado	43°C	35°C
Dilución con aleación Al-Mn		21°C

*NO = índice de octano

20 En una forma de realización preferida, un dispositivo para la realización del procedimiento de la invención comprende al menos un tubo de catálisis, el cual comprende, en el sentido de la corriente de reacción, una zona que contiene el soporte inerte de catalizador, como máximo dos zonas de
25 catalizador diluido, de preferencia una zona única de catalizador diluido, conteniendo catalizador puro mezclado con un material a granel diferente del soporte inerte de catalizador y mejor conductor del calor que éste, y una zona de ca
30 talizador puro, estando calentadas desde el exterior al menos algunas de dichas zonas, mediante elementos radiantes.

1 En el campo industrial, un horno equipado según la invención puede comprender varios cientos de tubos según acaban de ser definidos.

5 Como variante, se pueden prever zonas vacías entre las zonas antes definidas, o solamente entre algunas de ellas.

Tal como se ha descrito ya en la patente antes citada, se pueden prever sistemas automáticos de regulación al alcance del experto en la técnica, con el fin de regular la aportación de calor exterior de los elementos radiantes según
10 las necesidades de la zona o zonas de tubos de catálisis. Desde luego, en la práctica es ventajoso que un grupo de elementos radiantes dirija el flujo calorífico sobre varios tubos de catálisis.

Se observará que ya se conocen en la técnica anterior
15 procedimientos catalíticos que hacen intervenir materiales inertes conjuntamente con el sistema catalítico propiamente dicho. Así, la patente francesa nº 917.412 ha propuesto asociar una reacción endotérmica de catálisis con una reacción exotérmica de regeneración del catalizador. La regeneración
20 se efectúa por combustión del coque depositado sobre el catalizador, consistiendo el procedimiento en equilibrar las dos reacciones de tal manera que se pueda prescindir de aportación de calor exterior.

Por tanto, la patente francesa 917.412 excluye el calentamiento exterior alrededor de la zona de reacción, ya
25 que solo prevé la realización de un calentamiento interior en el curso de las operaciones cíclicas de regeneración del catalizador. Además, esta técnica conocida recurre a una masa inerte desde el punto de vista químico, que es capaz de
30 almacenar y devolver luego las calorías, para asegurar las

1 reacciones sucesivas de catálisis y de regeneración. La naturaleza, la forma y la disposición de esta masa inerte deben responder, por tanto, a condiciones concretas.

5 El procedimiento descrito en la patente francesa nº 917.412 no se realiza en tubos de catálisis calentados desde el exterior, sino en convertidores provistos de placas o rejillas, y que presentan capacidades y dimensiones transversales importantes. No se trata en ningún caso de zonas de reacción tubulares.

10 La patente francesa 1.360.915 se refiere a la oxidación de hidrocarburos en fase vapor, en presencia de una materia catalítica sólida. Más particularmente, esta patente se refiere a un procedimiento para fabricar acrilonitrilo con utilización de un lecho de catalizador que comprende una
15 distribución concreta de materia inerte, que está destinada a diluir al catalizador activo propiamente dicho. Tal procedimiento se aplica a las reacciones de oxidación, es decir, a reacciones exotérmicas. Se trata de una enseñanza que es opuesta a la de la presente invención.

20 La disposición del catalizador en el sistema de la patente francesa nº 1.360.915 tiene como finalidad frenar la reacción gracias a una incorporación de materia inerte en el catalizador activo, sin llegar, sin embargo, a bloquear la actividad de éste. Esta dilución del catalizador permite entonces,
25 limitando la importancia de la oxidación, reducir el desprendimiento de calor en el curso de la reacción, que tendría el riesgo de implicar una elevación demasiado grande de la temperatura, perjudicial para la reacción.

30 Ninguno de los documentos considerados divulga un procedimiento aplicable a reacciones catalíticas endotérmicas

1 en el que la masa de dilución esté prevista para disminuir
el gradiente térmico debido al calentamiento exterior del
tubo de catálisis. Ninguno de estos documentos describe una
disposición concreta de las zonas de dilución, con medios de
5 calentamiento asociados en las zonas consideradas, para adap-
tar el perfil de temperatura a la velocidad de reacción en la
zona de reacción.

El procedimiento de la invención halla una aplicación
particularmente interesante en la reformación de fracciones
10 de petróleo. En efecto, en esta aplicación ofrece importan-
tes ventajas en relación a las instalaciones usuales, utili-
zando los catalizadores usuales.

Gracias a la invención se hace posible reducir en al
menos 20 a 30°C las temperaturas medias de funcionamiento.
15 Así se pueden eliminar gastos de energía y fatiga del cata-
lizador, aumentando los rendimientos del reformado, disminu-
yendo los riesgos de destrucción de éste por efecto de los
aumentos de temperatura.

Otra ventaja esencial de la invención es, concomitan-
20 temente, permitir el aumento de la velocidad espacial, es
decir, la relación del peso de la carga a tratar en relación
al peso del catalizador. Por ejemplo, se han podido obtener
valores de velocidad espacial del orden de 4,5 a 5, mientras
que en la técnica conocida esos valores se sitúan más bien,
25 en la práctica industrial, entre 1,5 y 2,5.

El hecho de que se pueda aumentar la velocidad espa-
cial permite también reducir la cantidad de catalizador uti-
lizada, y utilizar una instalación de menores dimensiones.

Se puede subrayar además que la invención ofrece una
30 flexibilidad de funcionamiento mayor, y unas condiciones de

1 explotación del equipo mejoradas en relación a la técnica co
nocida. En efecto, se pueden crear perfiles de temperatura
variable a lo largo del reactor, teniendo la posibilidad de
tratar cargas de características químicas muy diferentes.

5 La invención se ilustrará ahora sin estar limitada en
forma alguna por los ejemplos siguientes, que se refieren a
la reformación de fracciones de petróleo.

En todos los ensayos presentados a continuación se han
utilizado el equipo, los productos y las condiciones de tra-
10 bajo siguientes:

Equipo:

Los tubos reactores estaban en número de dos, y tenían
una longitud total de 6,25 m para una longitud útil de 5,50
m, y un diámetro de 100 mm. Los medios de calentamiento esta
15 ban constituidos por grupos de quemadores radiantes comer-
cializados por la sociedad Antargaz. En el sentido de la lon-
gitud de los tubos se han dispuesto sucesivamente cinco gru-
pos de cinco quemadores, y luego dos grupos de cuatro quema-
dores. Los tubos estaban dispuestos al tresbolillo, y el haz
20 de tubos estaba rodeado por cinco grupos de cinco quemadores,
y luego por dos grupos de 4 quemadores, por cada lado. En
sección recta se hallaban, por tanto, dos filas paralelas de
quemadores haciéndose frente, y repartidas alrededor del haz
de tubos, comprendiendo cada una de las filas cinco grupos
25 de 5 quemadores y dos grupos de 4 quemadores.

Carga

La carga estaba constituida por nafta que tenía una
densidad de 0,745 a 15°C, y cuyo contenido de nafténicos +
aromáticos X 2 era de 40 a 44.

30 Catalizador

1 El catalizador era a base de platino (0,35%) y de iridio sobre un soporte de alúmina porosa. Se trataba del catalizador comercializado con la denominación RG 432 por el Institut Français du Pétrole.

5 Presión de marcha: 15 bares a la entrada de los tubos
Temperatura: variable según los ensayos (véase a continuación)
Ejemplo 1 (comparación)

Se ha elegido una disposición de catalizador conforme a la descrita en la patente principal, y que proporcione
 10 buenos resultados prácticos. Las zonas sucesivas, en el sentido de la corriente de reacción, eran las siguientes:

	Longitud de zona (m)
Alúmina pura	0,75
Catalizador diluido al 3,3%	0,25
15 Catalizador diluido al 6,5%	0,25
Catalizador diluido al 10%	0,25
Catalizador diluido al 25%	0,25
Catalizador diluido al 50%	0,75
Catalizador puro	3

20 Se ha elegido una velocidad espacial igual a 2,5, definiéndose la velocidad espacial como es bien conocido, por la relación entre el peso de carga por hora y el peso total de catalizador.

Las condiciones de temperatura de reformación, y los
 25 resultados obtenidos, se resumen en la Tabla II.

TABLA II

Temperatura de entrada (mantenida constante)	490°C	510°C
Indice de octano limpio (sin adición de plomo tetraetilo)	93,2	96,7
Rendimiento de reformado (en peso)	89,3	79,6

30

1 EJEMPLO 2

En este ejemplo se han realizado ensayos conformes a la presente invención, estableciendo un perfil de temperatura variable a lo largo del haz de tubos. El reparto de las zonas de catalizador era el siguiente:

	Longitud de zona (m)
Alúmina pura	0,75
Catalizador diluido al 10%	1,25
Catalizador diluido al 50%	0,50
10 Catalizador puro	3

La dilución del catalizador se ha realizado a razón de 10% y 50% en dos zonas sucesivas. El diluyente estaba constituido por bastoncillos de acero inoxidable fritado de 3 mm de diámetro y 8 mm de altura.

15 Se han resumido en la siguiente Tabla III las condiciones de funcionamiento y los resultados correspondientes a los diversos perfiles de temperatura realizados.

TABLA III

	Velocidad espacial	2,5	4,8	4,8	4,8
20	Temperaturas: Entrada	440°C	456°C	435°C	458°C
	a 1 m	440	448	440	454
	a 2 m	456	458	456	478
	a 3 m	465	460	464	480
	a 4 m	472	468	476	485
25	a 5 m	476	481	495	498
	Salida	486	490	514	510
	Indice de octano limpio	98,4	93,5	96,3	96,9
	Rendimiento (peso)	80,2	83,2	82,8	82,9
	de reformado				

30 Se observará que los perfeccionamientos de la inven-

1 ción procuran resultados mejorados a velocidades espaciales
iguales (2,5), o incluso a velocidades espaciales netamente
más elevadas, con temperaturas de funcionamiento netamente
más bajas y una dilución de catalizador más simple que en el
5 ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se han obtenido resultados equivalentes a los del ejem-
plo 2 utilizando una zona única de catalizador diluído al
40%, de 1,75 m de longitud, en vez de las zonas diluídas res-
10 pectivamente al 10% (1,25 m) y al 50% (0,50 m) del ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los que se recogen
20 en las reivindicaciones siguientes:

1ª - Procedimiento para realizar reacciones catalíti-
cas endotérmicas, consistente fundamentalmente en introducir
la corriente de reacción en al menos una zona de catálisis,
constituida por al menos una zona que contiene catalizador
25 diluído, y que puede estar a su vez precedida por una zona
que contiene un soporte inerte de catalizador, estando se-
guida dicha zona de catalizador diluído por una zona de ca-
tálisis clásica propiamente dicha, pudiendo estar además ca-
da una de dichas zonas separada de las zonas vecinas por zo-
30 nas intercaladas que no contienen ninguna materia, y repar-

1 tir a lo largo de dichas zonas unos medios de calentamiento
susceptibles de proporcionar cantidades de calor variable a
la corriente de reacción que se desplaza por cada una de di-
chas zonas, estando caracterizado dicho procedimiento porque
5 se utilizan zonas de catálisis alargadas que comprenden como
máximo dos zonas de catalizador diluido, y de preferencia
una zona única de catalizador diluido, dispuestas antes de
la zona de catálisis puro, si se considera el sentido de la
corriente de reacción introducida, y porque se realiza la di-
10 lución con un material a granel diferente del soporte inerte
del catalizador, y mejor conductor del calor que dicho sopor-
te inerte, lo que permite adaptar el perfil de temperatura
a lo largo de la zona de reacción a la velocidad de reacción
en ésta.

15 2ª. - Procedimiento según la reivindicación 1ª, carac-
terizado porque se hace preceder la zona de catalizador di-
luído, si es única, o la primera zona de catalizador diluido,
si hay dos, por una zona inerte constituida por el soporte
de catalizador solo.

20 3ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones
1ª o 2ª, caracterizado porque para realizar la dilución se
utiliza un material a granel o una mezcla de materiales metá-
licos, puros o aleados, homogéneos o fritados.

25 4ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, carac-
terizado porque a título de material a granel se utiliza alu-
minio, acero inoxidable y aleaciones metálicas, tales como
aleaciones de aluminio y manganeso.

30 5ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones
3ª o 4ª, caracterizado porque el material a granel está cons-
tituido por elementos separados de forma cilíndrica, tales

1 como bastoncillos, o de forma general esférica, tales como
gránulos.

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque los elementos cilíndricos tienen aproximadamente 1,5 a 5 mm de diámetro y 5 a 10 mm de longitud, y porque los elementos esféricos tienen aproximadamente 1,5 a 5 mm de diámetro.

10 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque en el caso de que haya dos zonas de catalizador diluido se aumenta la dilución de cada zona, en el sentido de la corriente de reacción, eligiendo, por ejemplo, diluciones del orden de 10% y de 50%, mientras que en el caso de una zona única de catalizador diluido se elige la dilución en un valor medio, por ejemplo
15 de aproximadamente 40%.

8ª.- PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR REACCIONES CATALITICAS ENDOTERMICAS.

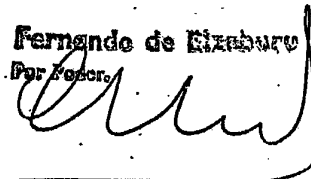
20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 01. AGO. 1957

P.A.

25 Fernando de Eizaburo
Por Feder.



VGD.

30