

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A1
	⑫	464.007	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		10-11-1977	

PATENTE DE INVENCION

⑭ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑯ PAIS
⑰ NUMERO		

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G	

㉒ TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA EL CRAQUEO TERMICO DE ALIMENTACIONES DE HIDROCARBUROS"

㉓ SOLICITANTE (S) 1) GENRIKH LVOVICH STOLYAR, 2) NIKOLAI LEONIDOVICH BAKHABANOV, 3) BORIS SAMOILOVICH BOUDEN, 4) TAMARA NIKOLAEVNA MUKHINA, 5) NADEZHDA PETROVNA SOLOMINA, 6) EKATERINA BORISOVNA FRID. y 7) ANATOLY GRIGORIEVICH ASHIKHMEN, fallecido, siendo su albacea su viuda GALINA IVANOVNA ASHIKHMEN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1) Moscú, 2) Moscú, 3) Moscú, 4) Moscú, 5) Nizhnavartovsk, 6) Grózný y 7) Novokuibyshevsk Kuibyshev-skoi oblasti, todos en la U.R.S.S.

㉔ INVENTOR (ES)

Los mismos solicitantes

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.398)

jga
UNE A. 4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

5 JUL. 1978

POOR QUALITY

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de cra-
queo térmico de hidrocarburos, y más particularmente a un
procedimiento tal de craqueo de materiales de alimentación
de hidrocarburos en el que se evita sustancialmente la de-
5 posición de coque.

 El craqueo térmico de materiales de alimentación de
hidrocarburos comprende procedimientos tales como la des-
composición térmica de materiales de alimentación de hidro-
carburos para formar olefinas, el craqueo térmico de frac-
10 ciones de aceite pesadas, la coquización lenta, etc. Es--
tos procesos van acompañados de la formación de coque y -
de su deposición sobre la superficie interna de los elemen-
tos de calentamiento, tales como las tuberías, de un hor-
no de craqueo.

15 La deposición de coque sobre la superficie interna -
de los elementos de calentamiento perjudica a la trasmi--
sión de calor, disminuye el rendimiento de producto acaba-
do, hace descender la eficacia de producción de un horno
de craqueo, y reduce la vida de servicio de sus tuberías.

20 La deposición de coque sobre las paredes de las tu--
berías del horno de craqueo es un inconveniente grave pa-
ra un procedimiento mejorado de craqueo térmico de materia-
les de alimentación de hidrocarburos efectuado en calenta-
dores tubulares.

25 La tendencia actual a mejorar el procedimiento de --
craqueo térmico de hidrocarburos efectuado en hornos de -
calentadores tubulares es hacia condiciones más severas -
empleadas en la operación de craqueo, es decir temperatu-
ras más altas y tiempos de permanencia más cortos en la -
30 zona de craqueo térmico. En estas condiciones, no obstan-

1 te, se eleva la temperatura de las paredes de los tubos,
siendo dicha temperatura el factor decisivo de un funcio-
namiento eficaz del horno. La severidad de las condicio-
5 nenes de funcionamiento da como resultado una formación más
rápida de coque y su deposición sobre las paredes de las
tuberías, que llegan a obstruirse, con lo que se originan
temperaturas aún más altas en dichas paredes, lo que, a -
su vez, complica la elección de materiales de construcción,
ya que el depósito de coque de 1 a 2 mm de espesor hace -
10 que la temperatura de la pared exterior de una tubería se
eleve en 100 a 120°C.

El rápido desarrollo reciente en la producción de ole-
finas inferiores ha causado una demanda cada vez mayor de
los tipos usuales de materiales de alimentación de hidro-
15 carburos de craqueo térmico, tales como fracciones de ga-
solina. En otras palabras, va aumentando rápidamente la
variedad de materiales de hidrocarburo usados como reali-
mentación para el procedimiento de craqueo térmico. Por
ejemplo, se están usando fracciones pesadas de hidrocarburo
20 ros más fácilmente disponibles, tales como gasoils y las
que contienen olefinas y compuestos aromáticos. Sin em-
bargo, cuando se someten a un proceso de craqueo térmico,
las fracciones antes citadas dan lugar a una cantidad sus-
tancialmente mayor de coque formado, al contrario que en
25 el craqueo térmico de las gasolinas, y de aquí la utilidad
limitada de los hidrocarburos más pesados con una composi-
ción química desfavorable para un proceso de craqueo tér-
mico.

Hasta ahora se ha sugerido una variedad de métodos -
30 para la prevención o la inhibición sustancial de la forma

1 ción de coque en el proceso de craqueo térmico de hidro--
carburos, para lograr un procedimiento mejor y más eficaz.
Se ha propuesto usar diversas sustancias inhibidoras lla-
5 madas inhibidores, que, cuando se añaden a un material de
alimentación de hidrocarburo, retrasan la formación de co
que y su deposición sobre las paredes tubulares. Se han
sugerido docenas de tales inhibidores, que se introducen
en un horno de craqueo en una cantidad de desde 0,001 a -
100 por ciento del peso del material de alimentación.

10 Se ha propuesto añadir uno de los óxidos de nitróge-
no a un material de alimentación de hidrocarburos, en una
cantidad de desde 0,1 a 10 moles por ciento, siendo el --
más eficaz la adición de 2,0% de NO.

15 Cierta número de publicaciones han tratado de la ac-
ción inhibidora del azufre. Es sabido que una adición de
azufre en una cantidad de desde 0,01 a 0,05 por ciento --
del peso del material de alimentación de hidrocarburo so-
metido al procedimiento de craqueo térmico, y que no con-
20 tiene azufre, o sólo una cantidad no importante, retrasa-
rá el proceso de formación de coque y la simultánea cemen-
tación de las superficies de las zonas de reacción que --
contienen hierro. El estudio del craqueo térmico del pro-
ducto de condensación del gas mostró que el contenido óp-
25 timo de azufre era de 0,1 por ciento en peso (el conteni-
do de azufre se redujo hasta este nivel por desulfuración
hidrogenante). Sin embargo, un contenido superior de azu-
fre en la composición de los productos del craqueo térmi-
co da como resultado una inferior calidad de tales produc-
30 tos, y requiere una operación adicional de refinado.

1 Se ha efectuado un estudio para determinar la acción
inhibidora de cierto número de compuestos que contienen -
fósforo, incluidos los ácidos orto- del fósforo. Se ha -
encontrado experimentalmente que la adición de tales com-
5 puestos a gasolina destilada, en una cantidad de hasta --
0,5 por ciento en peso, retrasa la velocidad de deposición
de coque unas 3 veces. Sin embargo, la aplicación de com-
puestos que contienen fósforo requiere el refino comple-
to de diversas fracciones de producto y del efluente de -
10 la unidad, reduciendo así apreciablemente la producción -
de olefinas inferiores.

 Se conoce un método de eliminar e impedir la forma--
ción de coque en un proceso de craqueo térmico de materia
les de hidrocarburo, en presencia de vapor de agua y tam-
15 bién en presencia de carbonato de potasio, en disolución -
en una cantidad de 1,0 por ciento en peso.

 En el caso de la eliminación intermitente de coque,
en que el sistema se hace funcionar continuamente durante
un período de 1,5 a 2 meses, se recomienda usar cantida--
20 des importantes de carbonato de potasio, en el intervalo
de desde 20 a 40 partes de carbonato de potasio por mi---
llón de partes de material de alimentación. No obstante,
la introducción de carbonato de potasio en las cantidades
citadas anteriormente durante un período de más de 15 días
25 no servía para la eliminación completa del depósito de co-
que, que se encontró que tenía un espesor de alrededor de
6,3 mm a la salida de los tubos.

 Alternativamente, se recomienda inyectar continuamen-
te cantidades algo menores de carbonato de potasio, en el
30 intervalo de desde 5 a 10 partes de carbonato de potasio

1 por millón de partes de material de alimentación.

No obstante, las recomendaciones sugeridas han muestra
do experimentalmente su insuficiente eficacia, así como -
una importante deposición de coque. Además, el uso de --
5 carbonato de potasio como inhibidor, determina un conteni
do mayor de óxidos de carbono en los gases de craqueo tér
mico.

Un objeto de la presente invención es proporcionar -
un procedimiento mejorado de craqueo térmico de material
de alimentación de hidrocarburo, en el que se evita la --
10 formación de coque.

La invención tiene por objeto la provisión de un inhi
bidor de deposición de coque tal que, no sólo retrasará -
el proceso de formación de coque, sino que prácticamente
15 evitará la deposición de coque sobre las superficies de -
la zona de reacción, por ej. sobre los tubos de un horno
de craqueo.

Este objeto se consigue mediante la provisión de un
procedimiento mejorado de craqueo térmico de materiales -
20 de alimentación de hidrocarburos, en el que se evita la -
deposición de coque por un método que comprende efectuar
dicho proceso de craqueo térmico en presencia de vapor de
agua, y también en presencia de un inhibidor de deposición
de coque; según la invención, como tales inhibidores se -
25 usan sales de metales alcalinos o alcalinotérreos que con
tienen azufre.

Así pues, en el procedimiento según la invención se
usan sales de metales alcalinos o alcalinotérreos que con
20 tienen azufre, tales como sulfatos, sulfuros, tiosulfatos,
30 así como sales de ácidos orgánicos que contienen azufre,

1 -tales como tioglicolato de sodio.

5 Es preferible usar disoluciones acuosas de las sales antes citadas. La proporción de sales en disoluciones -- acuosas puede variar en un amplio intervalo, de desde 0,1 a 20 gramos por litro. Sin embargo, es preferible la con--
10 centración en el intervalo de desde 0,5 a 5,0 g/l, ya que tales cantidades son suficientes para efectuar el proceso de modo eficaz. Por lo tanto, un aumento de la cantidad de inhibidor por encima de 5,0 g/l no servirá para dar -- ningún efecto adicional.

15 El inhibidor según la invención se introduce preferi-- blemente en el proceso en una cantidad de desde 5 a 100 -- partes de dicho inhibidor por millón de partes de material de alimentación que se esté tratando. El límite superior --
20 antedicho de la proporción de inhibidor depende de las -- propiedades del material de alimentación de hidrocarburo que se trate, mientras que su límite inferior se seleccio-- na de modo que sea suficiente para permitir un proceso -- eficaz.

25 La presente invención hace posible evitar la deposi-- ción de coque sobre la superficie interna de los elementos de calentamiento. Esto, a su vez, permite alargar el fun-- cionamiento continuo de los hornos de craqueo térmico y --
30 eliminar la complicada operación de quemar los depósitos de coque. Y no hay un funcionamiento ineficaz y paradas de las unidades de craqueo como consecuencia de la forma-- ción de depósitos excesivos de coque sobre la superficie de la zona de reacción.

La presente invención hace posible:

30 1. Realizar el proceso de craqueo térmico del mate--

1 rial de alimentación de hidrocarburos en condiciones más
severas, en términos de un tiempo de permanencia más cor-
to del hidrocarburo en la zona de reacción y la selección
de temperaturas más altas en su interior. Las condiciones
5 óptimas del proceso están determinadas por la máxima tem-
peratura permisible para el material de un calentador tu-
bular, cuya superficie no se contamina en el curso de un
ciclo de funcionamiento, y, como resultado, su temperatu-
ra desciende.

10 2. Usar una variedad más amplia de materiales inicia-
les de hidrocarburo, tales como gasolinas refinadas, que -
son más susceptibles de una mayor velocidad de formación
de coque.

15 3. Reducir la cantidad de vapor de agua inyectada -
en el material de alimentación de hidrocarburo que se es-
té tratando.

20 4. Llevar a cabo el proceso de craqueo térmico de -
material de alimentación de hidrocarburo en una unidad de
cualquier capacidad, por ej. en el aparato de etileno, --
con una capacidad de producción de 400.000 a 450.000 tone-
ladas de etileno por año, sin interrumpir el proceso de -
funcionamiento en su conjunto.

La invención se describirá además haciendo referen-
cia a los siguientes Ejemplos ilustrativos.

25 La cantidad antes citada de dicho inhibidor se da en
los Ejemplos en proporciones calculadas para sustancia --
anhídrica y para el material de alimentación que se está --
tratando.

Ejemplo 1

30 Se introdujo gasolina refinada en un horno de craqueo

1 - térmico a una velocidad de 10 Tm/hora, como material de -
alimentación con tendencia a permitir una mayor velocidad
de formación de coque y que tenía la siguiente composición,
en tanto por ciento en peso: parafinas normales, 28; iso
5 parafinas, 57; naftenos, 8; hidrocarburos aromáticos, 7;
siendo el peso específico de gasolina γ_4^{20} igual a 0,685
y una temperatura de ebullición de 50 a 157°C. También -
se introdujo en el horno, a una velocidad de 4 Tm/h, vapor
de agua, y disolución acuosa de CaSO_4 con una concentra--
10 ción de 1 g/l, el CaSO_4 se introdujo en una cantidad de -
50-55 ppm. La temperatura del gas de craqueo térmico a -
la salida del horno era de 820-830°C. Después de un pe--
ríodo de funcionamiento de 3236 horas, se interrumpió el
15 funcionamiento del horno, y se desmontaron para su inspec
ción las piezas del serpentín del horno expuestas a la má
xima velocidad de deposición de coque en las condiciones
usuales. No se encontraron depósitos de coque en los tu
bos. Los ejemplos 2, 3, 4, 5, 6 y 7 se ilustran en la Ta
20 bla que se da a continuación.

20

25

30

Ejem plos.	Mat. de alimen- tación	Inhibidor	Cantidad de in- hibidor por mi- llón de partes de hidrocarburo, p.p.m.	Concentra- ción de - inhibidor g/l	Temperatura de proceso de craqueo térmico, °C	Caudal de material - de alimen- tación de hidrocar- buro, Tm/h	Caudal de vapor de agua, Tm/h	Tiempo de fun- cionamiento del aparato, h.
2	etano	$K_2S_2O_3$	33 a 35	1,3	835 a 845	8,5	1,5	1738
3	fracción de quero- seno gas- oil	Na_2S	78 a 80	1,8	880 a 890	1,0	0,5	1270
4	gasolina refinada	Na_2S	100	0,6	845 a 850	1,0	0,4	1216
5	gasolina destilada	tioglicolato de sodio	28 a 30	0,9	860 a 870	0,9	0,4	835
6	gasolina refinada	$MgSO_4$	35 a 37	0,7	890 a 900	1,0	0,35	1009
7	fracción de propa- no-butano	K_2SO_4	43 a 45	1,1	825 a 830	9,0	1,7	2686

1 Haciendo referencia al Ejemplo 2, después de un pe--
río de funcionamiento de 1738 horas se interrumpió el -
funcionamiento del horno, y se efectuó un ensayo de inyec
ción de aire caliente. La cantidad de CO₂ en los gases -
5 de salida era menor de 0,1%, lo que demostraba la comple-
ta ausencia de coque en los tubos del horno.

 Haciendo referencia al Ejemplo 3, después de un pe--
río de funcionamiento de 1270 horas se interrumpió el -
funcionamiento del horno, y se retiraron sus tubos de sa-
10 lida para inspeccionarlos. No se encontró coque en ellos.

 Haciendo referencia al Ejemplo 4, después de cierto
período de funcionamiento se desmontaron algunas secciones
para su inspección. No se encontraron en ellas depósitos
de coque.

15 Haciendo referencia al Ejemplo 5, después de un perio-
do de funcionamiento de 835 horas se interrumpió el funcio-
namiento del horno y se efectuó el ensayo de inyección de
aire caliente, que reveló la completa ausencia de coque -
en el horno.

20 Refiriéndose al Ejemplo 6, tras un período de funcio-
namiento de 1009 horas se paró el horno, y se efectuó el
ensayo de inyección de aire caliente, que mostró la com-
pleta ausencia de coque en el horno.

25 Haciendo referencia al Ejemplo 7, tras un período de
funcionamiento de 2686 horas se interrumpió el funciona-
miento del horno, para permitir la inspección visual de -
las secciones del horno más susceptibles de deposición de
coque en condiciones convencionales. La inspección demos-
30 tró la prácticamente completa ausencia de depósitos de co-
que.

1 Ejemplo 8

5 Este ejemplo sirve para ilustrar el modo de evitar la deposición de coque en el horno, y demuestra un grado sustancialmente menor de deposición de coque en el cambiador de calor de una unidad de transferencia de calor (aparato de enfriamiento y evaporación).

10 Se introdujo gasolina refinada, de composición similar a la especificada en el Ejemplo 1, en un horno de craqueo, a una velocidad de 1,0 Tm/h, así como vapor de agua, introducido a una velocidad de 0,4 Tm/h, y 50 partes de -
15 disolución acuosa de Na_2S por millón de partes de material de alimentación, con una concentración de 0,95 g/l, mientras se introdujeron 50 ppm. de dicha disolución acuosa -
20 de Na_2S sobre la pared tubular de un aparato de enfriamiento y evaporación. La temperatura del gas de craqueo térmico a la salida del horno era de 850°C, y el tiempo de -
25 permanencia era de 0,5 seg. La presión del vapor de agua en el aparato de enfriamiento y evaporación era P, igual a 90 atm. La temperatura del gas de craqueo térmico a la
30 salida de dicho aparato era de 360 a 370°C, permaneciendo inalterada su capacidad de formación de vapor de agua - -
prácticamente durante todo el período de funcionamiento -
de la unidad, de 1112 horas. En el curso de funcionamiento del proceso no se encontraron depósitos de coque sobre
las paredes de los tubos. Después del período de funcionamiento antes citado de 1112 horas, se interrumpió el --
funcionamiento del horno sin efectuar la operación de inyectar al coque de aire caliente. Los depósitos de coque
estaban prácticamente ausentes en la pared del tubo de en
trada del aparato; se encontró una cantidad muy pequeña de

07127

1 depósito de coque, suelto y fácilmente desprendible, en las secciones de salida de los tubos del aparato y en la pared del tubo de salida (en el extremo de aguas abajo de dicho aparato).

5 La adición de los inhibidores propuestos en el intervalo especificado en los Ejemplos anteriores no redujo el rendimiento de productos finales (etileno, propileno, butileno, etc).

10

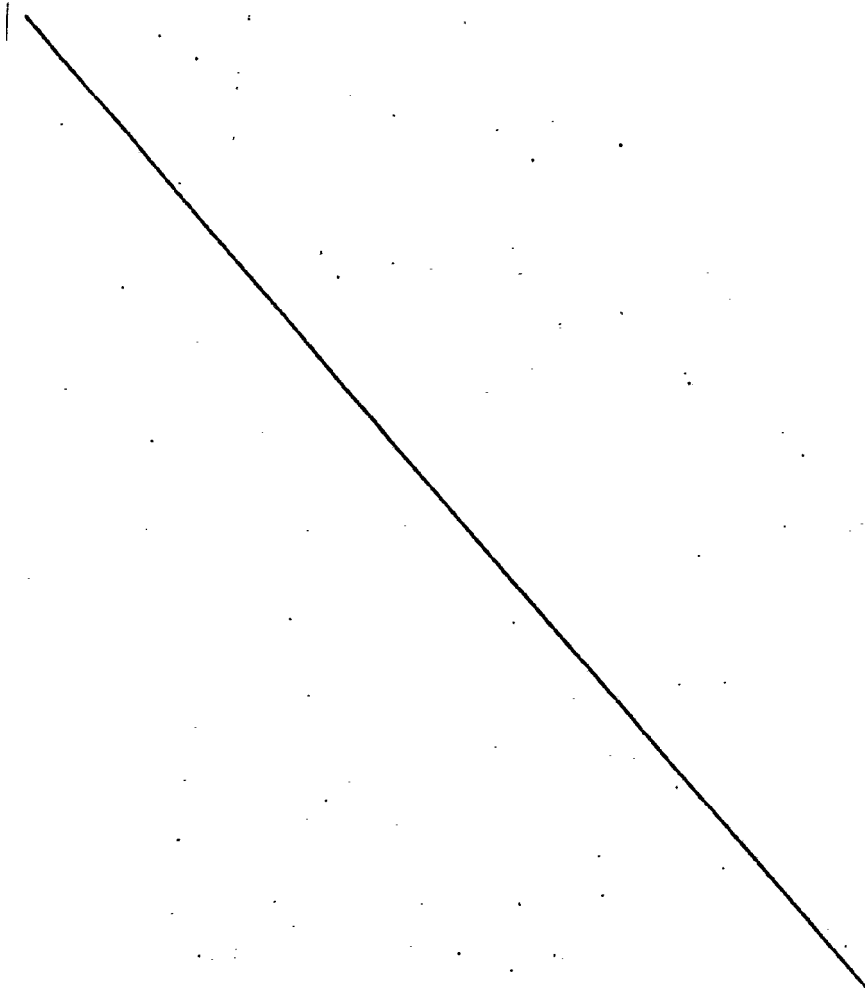
15

20

25

30

07127



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento mejorado para el craqueo térmico de alimentaciones de hidrocarburos en el que la deposición de coque se evita por un método que comprende efectuar dicho proceso de craqueo térmico en presencia de vapor de agua y también en presencia de un inhibidor de deposición de coque, caracterizado por usar, como el inhibidor citado, sales de metales alcalinos o alcalinotérreos que contienen azufre.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por usar sulfatos de dichos metales.


3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por usar sulfuros de dichos metales.

25 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por usar tiosulfatos de dichos metales.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por usar tioglicolato de sodio.

30 6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque dicho inhibidor de deposición de coque se usa en una cantidad de desde 5 a 100 partes por mi

07127



1 llón de partes del material de alimentación de hidrocarburos que se está tratando.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque dicho inhibidor se usa en una cantidad de desde 30 a 40 partes por millón de partes del material de alimentación de hidrocarburo que se está tratando.

10 8ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por usar una disolución acuosa de dicho inhibidor con una concentración de desde 0,5 a 10 gramos por litro.

9ª.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA EL CRAQUEO TERMICO DE ALIMENTACIONES DE HIDROCARBUROS".

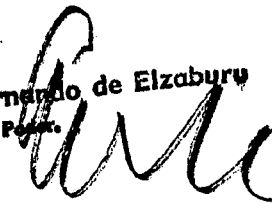
15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14.DIC.1977

P.A.

20 Fernando de Elizaburu
Por P.A.



25

30

07127

ARS/.

