

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 937**

51 Int. Cl.:

**B01J 8/18** (2006.01)

**C10G 11/18** (2006.01)

**B01J 19/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2015 PCT/EP2015/066897**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2015 E 15742006 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3174627**

54 Título: **Inyector cerámico para unidad de craqueo catalítico en lecho fluido**

30 Prioridad:

**28.07.2014 FR 1457253**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.04.2020**

73 Titular/es:

**TOTAL RAFFINAGE CHIMIE (100.0%)  
2 Place Jean Millier, La Défense 6  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**RABOIN, JEAN-CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 757 937 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Inyector cerámico para unidad de craqueo catalítico en lecho fluido

La presente invención se refiere a un inyector de materia prima de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC).

5 En una unidad de FCC, se inyecta una materia prima de hidrocarburos atomizada en gotas finas y luego se pone en contacto, a alta temperatura, por ejemplo de 520°C a 550°C, con granos de catalizador craqueados que circulan en un reactor en forma de lecho fluidizado diluido.

10 Los reactores utilizados son generalmente reactores verticales de tipo tubular, en los que el catalizador se mueve siguiendo un flujo esencialmente ascendente (reactor de tubo ascendente (*Riser*)) o un flujo esencialmente descendente (reactor de tubo descendente (*Downer*)). Estos reactores generalmente están provistos de al menos un inyector, con la ayuda del cual la materia prima de hidrocarburos se introduce en el reactor. Antes de ser introducido en el reactor, la materia prima de hidrocarburos se atomiza en pequeñas gotas dentro del inyector. Aunque no existe un consenso real con respecto al diámetro óptimo de las gotas, en general se busca formar gotas cuyo diámetro sea del mismo orden de magnitud que el diámetro de las partículas del catalizador, es decir, menos de 200 micras, por ejemplo del orden de 70 a 80 micras.

15 Esta etapa de atomización de la materia prima por parte de los inyectores es particularmente importante ya que permite maximizar el área de contacto líquido (materia prima de hidrocarburos líquidos)-sólido (catalizador), lo que promueve la transferencia de calor y contribuye a la distribución homogénea de los hidrocarburos dentro del reactor de tubo ascendente o de tubo descendente.

20 En general, se utilizan inyectores de "dos fases", que tienen un cuerpo cilíndrico hueco y dos aberturas de entrada a través de las cuales la materia prima de hidrocarburos líquidos a craquear y un gas de atomización, generalmente vapor, se inyectan respectivamente en dicho cuerpo. Una cámara de contacto está dispuesta dentro del cuerpo, en la cual la materia prima de hidrocarburos y el gas de atomización se ponen en contacto para atomizar la materia prima de hidrocarburos. Una vez atomizada, la materia prima de hidrocarburos se expulsa a través de una abertura de salida que se abre en el reactor. Cada inyector se inserta en una pared de reactor de modo que un extremo del inyector que comprende la abertura de salida se encuentra dentro del reactor.

25 El inyector está sujeto, por un lado, a una corrosión inducida por el vapor y por la materia prima de hidrocarburos que pasa por el interior del cuerpo del inyector, y por otro lado a una erosión externa inducida por la circulación del catalizador en el interior del reactor.

30 Para resolver este problema, se ha propuesto un inyector hecho de aceros especiales, cuyo extremo ubicado dentro del reactor está opcionalmente recubierto con una capa de cerámica que tiene un espesor de varios cientos de micras. Aunque los inyectores así obtenidos muestran una mejor resistencia, esta técnica no permite el uso prolongado de los inyectores sin mantenimiento o reemplazo regular debido a la abrasión sustancial causada por la corriente de catalizador que pasa en contacto con la superficie externa del inyector de materia prima, en el interior del reactor. Una vez que se quita la capa de cerámica, la erosión del acero es muy rápida, lo que lleva a un deterioro sustancial en el rendimiento del inyector.

35 Además, los materiales utilizados para la fabricación de los inyectores también limitan la posible elección del gas de atomización, ya que este último no debe inducir una corrosión significativa del material del inyector. Esta es la razón por la cual el vapor se usa comúnmente como gas de atomización. Sin embargo, los átomos de oxígeno contenidos en el vapor tienen una tendencia a reaccionar con la materia prima de hidrocarburos o con los productos de la reacción de craqueo, lo que puede dar como resultado la formación de compuestos que contienen oxígeno, que son difíciles de eliminar del producto de hidrocarburo deseado y No son muy reutilizables. Además, estos compuestos que contienen oxígeno pueden causar una desactivación de los catalizadores utilizados durante las operaciones de tratamiento posteriores de los productos obtenidos.

40 Los documentos WO 2007/065001, US 6503461, US 5061457 y US 4875996 describen inyectores de materia prima, cuyo extremo en contacto con la corriente de catalizador en la zona de reacción comprende un elemento cerámico. Sin embargo, los inyectores descritos no permiten evitar una degradación de su rendimiento en servicio. Esta degradación no parece estar vinculada al cabezal de cerámica, por lo que no se observa ninguna modificación estructural significativa.

45 En consecuencia, un problema que se afronta y que pretende resolver la presente invención no es solo proporcionar un inyector que sea resistente a la erosión y la corrosión y que requiera menos mantenimiento, sino también proporcionar medios de inyección de materia prima de hidrocarburos que permitan una mejor eficiencia de la unidad de FCC y una mejor calidad de los productos obtenidos, a la vez que conservan su rendimiento de nebulización/atomización a lo largo del tiempo, y esto independientemente del gas utilizado para nebulizar/atomizar la materia prima.

55

Para este propósito, la presente invención propone un inyector de materia prima para inyectar una materia prima de hidrocarburos en un reactor de tipo tubular con flujo sustancialmente ascendente o descendente que está destinado a ser utilizado en una unidad de craqueo catalítico en lecho fluido, que tiene al menos un cuerpo cilíndrico hueco, al menos una primera y una segunda aberturas de entrada para inyectar, respectivamente, una materia prima de hidrocarburos líquidos a craquear y un gas de atomización en dicho cuerpo cilíndrico hueco, al menos una cámara de contacto dispuesta dentro de dicho cuerpo cilíndrico hueco, en la que dicha materia prima de hidrocarburos líquidos se va a craquear dicho gas de atomización está destinado a ponerse en contacto para atomizar dicha materia prima de hidrocarburos líquidos para ser craqueado, y al menos una abertura de salida para expulsar dicha materia prima de hidrocarburos líquidos así atomizado, caracterizado por que cada elemento del inyector está formado por un material cerámico según la reivindicación 1.

Por lo tanto, una característica de la invención radica en el hecho de que el inyector está fabricado principalmente de un material cerámico. El inyector según la invención tiene la ventaja de estar hecho de cerámica, al menos en lo que respecta a sus elementos principales, a saber, el cuerpo cilíndrico hueco, la abertura de entrada para el gas de atomización, la abertura de entrada para la materia prima de hidrocarburos líquidos que se va a craquear y la cámara de contacto. Los materiales cerámicos han demostrado ser adecuados para las condiciones de uso de una unidad de FCC. En particular, estos materiales pueden tener buena resistencia a la corrosión y resistencia térmica. Los materiales cerámicos tienen una dureza relativamente alta, mayor que los catalizadores utilizados en la unidad de FCC, es decir, una dureza de al menos 1400 N/mm<sup>2</sup> como dureza Vickers. Preferiblemente, el material cerámico tiene una dureza superior a 2100 N/mm<sup>2</sup> o incluso mayor que 2500 N/mm<sup>2</sup>. Debido a esta dureza relativamente alta, los inyectores según la invención tienen la ventaja de no requerir la presencia de una capa protectora en sus paredes: por lo tanto, ya no es necesario proteger las paredes con recubrimientos del tipo de los descritos anteriormente para paredes de acero. El resultado de esto es un considerable ahorro de peso de los inyectores con respecto a los inyectores de acero utilizados habitualmente, y una fabricación simplificada.

Además, debido a la alta inercia de la cerámica con respecto a muchos compuestos químicos, es posible ampliar la elección de los gases de atomización. En este caso, es posible seleccionar gases de atomización que sean más reactivos con los productos de hidrocarburos, y/o que causen solo poca o ninguna formación de compuestos que contienen oxígeno. A modo de ejemplo, pueden mencionarse gases que no comprenden átomos de oxígeno, como gases de nitrógeno, helio y de sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S.

Sin desear estar vinculado a ninguna teoría, el solicitante asume que los fenómenos de erosión/corrosión que tienen lugar dentro de los inyectores convencionales, generalmente de acero, en la zona para mezclar la materia prima y el gas que llevan a cabo la nebulización/atomización de la materia prima estaría en la raíz de la degradación del rendimiento de nebulización/atomización a lo largo del tiempo, independientemente de la naturaleza del material utilizado para fabricar el cabezal del inyector (acero o cerámica), siendo afectado el cabezal del inyector por otros fenómenos de erosión que involucran predominantemente al catalizador de craqueo

El inyector de materia prima según la invención puede ser un inyector de dos fases. A modo de ejemplo, se pueden mencionar inyectores "Venturi" o "impactadores". Sin embargo, la elección del inyector no está limitada siempre que produzca gotas que tengan, por ejemplo, un diámetro medio del mismo orden que el de las partículas de catalizador (por ejemplo, alrededor de 70-80 micras).

El material cerámico se selecciona de carburo de silicio SiC, carburo de boro B<sub>4</sub>C, nitruro de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nitruro de aluminio AlN, nitruro de boro BN, alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el material cerámico es carburo de silicio SiC.

Preferiblemente, el material cerámico es carburo de silicio SiC o comprende carburo de silicio SiC, preferiblemente en una cantidad mayoritaria, por ejemplo en un contenido de un 60% a un 99,9% en peso. El carburo de silicio tiene la ventaja de poseer buenas propiedades mecánicas y físicas a un coste de fabricación razonable.

Como variante, u opcionalmente en combinación, el material cerámico comprende una matriz cerámica seleccionada de carburo de silicio SiC, carburo de boro B<sub>4</sub>C, nitruro de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nitruro de aluminio AlN, nitruro de boro BN, alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o mezclas de los mismos, incorporado en los que la matriz cerámica son fibras de carbono o fibras cerámicas, o una mezcla de estas fibras.

El material cerámico es entonces un material compuesto. Tal material compuesto puede ser ventajoso para los inyectores sometidos a esfuerzos de estiramiento y corte. Las fibras se colocan anisotrópicamente. Una distribución anisotrópica de las fibras es ventajosa en zonas particulares, por ejemplo, las zonas extremas destinadas a ser ensambladas con otro material o con otra parte del mismo material (ensamblaje mecánico o soldadura, soldadura fuerte) o en el caso de zonas sometidas a un considerable estiramiento/esfuerzo cortante. Las fibras representan del 0,1% al 10% en peso del material compuesto.

Las fibras de carbono pueden ser fibras de carbono con planos de grafito orientados a lo largo de la fibra.

Las fibras cerámicas pueden seleccionarse de fibras de alúmina cristalina, fibras de mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub>), fibras de carburo de silicio cristalino o amorfo, fibras de circonia, fibras de sílice-alúmina, o mezclas de las mismas.

Preferiblemente, el material cerámico compuesto comprende una matriz de carburo de silicio SiC que comprende fibras del tipo mencionado anteriormente. Preferiblemente, las fibras son fibras de carburo de silicio.

De manera ventajosa y no limitativa, los dispositivos según la invención están hechos preferiblemente de materiales CMC (CMC = Compuesto de matriz cerámica), aquí identificados como dispositivos CMC. En otras palabras, el material compuesto aquí mencionado anteriormente puede ser un CMC.

Un método de preparación de estos dispositivos de CMC se realiza preferiblemente de la siguiente manera:

1) conformar un material cerámico fibroso eventualmente sobre un material de soporte que podría eliminarse sin un esfuerzo excesivo, para obtener una forma fibrosa que pueda asimilarse al elemento principal del dispositivo final que se obtendrá, eventualmente en presencia de una primera resina.

2) revestir la forma obtenida en la etapa (1) con polvo cerámico finamente dividido y al menos una segunda resina, eventualmente en presencia de polvo de carbono finamente dividido, para obtener una forma revestida.

3) eventualmente repetir las etapas (1) y (2),

4) calentar la forma revestida de la etapa (2) o (3) bajo vacío y/o bajo atmósfera inerte para transformar las resinas de la etapa (1), (2) y eventualmente (3) en una estructura rica en carbono, esencialmente privada de otros elementos para obtener una forma revestida rica en carbono,

5) introducir un gas dentro de la forma revestida rica en carbono de la etapa (4) en condiciones eficientes para transformar la estructura rica en carbono en una estructura rica en carbono que contiene carburo,

6) eventualmente retirar el material de soporte de la etapa (1), cuando está presente,

en donde las fibras de carbono están presentes al menos en la etapa (1), (2) y/o (3) dentro del material cerámico fibroso, dentro del polvo cerámico finamente dividido, dentro del polvo de carbono finamente dividido, y/o dentro de la primera y/o segunda resina, estas fibras que están posicionadas anisotrópicamente.

Preferiblemente, la mezcla de polvo cerámico finamente dividido comprende fibras cerámicas con longitudes comprendidas entre 100 nm y 5 mm en una cantidad de un 0,1 a un 20% en peso con respecto a la cantidad total de polvo cerámico finamente dividido + polvo de carbono finamente dividido cuando está presente.

Preferiblemente, el material cerámico fibroso está hecho de tela no tejida, tela tejida o tejido de punto hechos con al menos uno de hilo, hilado, cadena, filamento, cordón, cuerda, cable de haz, eventualmente cosido para mantener la forma deseada. El material cerámico fibroso y las resinas pueden estar presentes en una cantidad de hasta un 50% en peso con respecto a la cantidad total de componentes. En estas condiciones, si se fabrica un CMC con un 50% en peso de material cerámico fibroso y resinas, y se agrega polvo cerámico que comprende un 20% en peso de fibras cerámicas, el contenido general en fibras libres, es decir, no contenido en el material cerámico fibroso, antes de cualquier tratamiento térmico, es un 10% en peso. (% En peso = porcentaje en peso).

El material cerámico fibroso está hecho preferiblemente con fibras de carbono y/o carburo de silicio.

La primera, segunda y resinas adicionales se seleccionan independientemente entre las resinas capaces de producir un residuo de carbono y unir los diferentes constituyentes del material cerámico antes del tratamiento térmico. Las resinas adecuadas incluyen preferiblemente ácido polimetacrílico, metacrilato de polimetilo, metacrilato de polietileno, polimetacrilonitrilo, policarbonatos, poliésteres, poliolefinas como el polietileno y polipropileno, poliuretanos, poliamidas, polivinil butiral, polioxietileno, resinas fenólicas, resinas de alcohol de furfurilo, resinas de precursores de polímeros habituales de fibras de carbono tales como poliacrilonitrilo, rayón, brea de petróleo. Las resinas y sus cantidades se ajustan a la porosidad deseada que se obtiene después del tratamiento térmico de la etapa (4) y antes de la etapa (5). Preferiblemente, la porosidad total después del tratamiento de la etapa (4) debe estar comprendida entre un 15% en volumen y un 25% en volumen, más preferiblemente entre un 20% en volumen y un 22% en volumen. (% en volumen = porcentaje en volumen). Sin desear estar limitado por la teoría, se supone que las resinas, cuando se someten al tratamiento térmico de la etapa (4), se transforman en una red de cavidades que contienen átomos de carbono residuales rodeados de huecos. Se supone que el gas de la etapa (5) se mueve preferentemente dentro de esta red, lo que permite una mejor homogeneidad en el material de CMC final. Por ejemplo, un 78% en peso de polvo de SiC que contiene el 0.2% en peso de fibra de carburo de silicio se mezcla con un 17% en peso de resina fenólica y un 5% en peso de polimetacrilato de metilo y esta mezcla se utiliza para impregnar y cubrir una tela de carburo de silicio (que representa un 20% en peso del peso total) que rodea un soporte de conformación, luego se calienta bajo atmósfera de gas inerte hasta la carbonización completa de las resinas para obtener un producto final que tiene de un 16% en volumen a un 18% en volumen de porosidad total.

El gas puede seleccionarse entre SiH<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub>, para formar el carburo correspondiente.

El gas preferido es SiH<sub>4</sub> o SiCl<sub>4</sub>.

## ES 2 757 937 T3

Las condiciones preferidas de la etapa (5) son condiciones RCVI estándar (infiltración de vapor químico reactivo), más preferiblemente usando presión pulsada.

Preferiblemente, las etapas (4) y (5) se realizan cada una independientemente a una temperatura comprendida entre 1100 y 1800°C y a una presión absoluta comprendida entre 0,1 y 1 bar.

- 5 El polvo cerámico finamente dividido comprende, o eventualmente consiste en, partículas seleccionadas de carburo de silicio SiC, carburo de boro B<sub>4</sub>C, nitruro de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nitruro de aluminio AlN, nitruro de boro BN, alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el polvo de carbono finamente dividido es negro de humo.

- 10 Un rango de tamaño de partícula adecuado pero no limitativo para el polvo cerámico finamente dividido, y eventualmente el polvo de carbono finamente dividido, es de aproximadamente 10 micrómetros o menos.

Tal método de preparación permite una homogeneidad mejorada en el material de CMC en que el gradiente de porosidad y la obstrucción en la superficie del material se reducen considerablemente o se alivian totalmente, dependiendo de las condiciones experimentales (Se prefieren bajas temperaturas de aproximadamente 1100-1300°C y presión reducida de aproximadamente 0.1-0.5 bar absolutos).

- 15 De manera ventajosa y no limitativa, el material cerámico puede ser un material cerámico sinterizado. Esto puede facilitar en particular la producción de los elementos hechos de cerámica, ya sea que estén hechos de una o más porciones o si el inyector está hecho de una sola parte. Con respecto a la dimensión de los inyectores, es posible producir el inyector según la invención hecho de cerámica sólida como una sola pieza sin ensamblar ni soldar. En este caso, el inyector puede formarse, por ejemplo, mediante moldeo o extrusión, seguido de una combustión del elemento de inyección verde, bajo condiciones de funcionamiento convencionales adecuadas para el tipo de cerámica producida. La etapa de combustión está precedida opcionalmente por una etapa de secado.

- 20 De manera ventajosa y no limitativa, el material cerámico puede ser un material cerámico sinterizado. Esto puede facilitar en particular la producción de los elementos hechos de cerámica, ya sea que estén hechos de una o más porciones o si el inyector está hecho de una sola parte. Con respecto a la dimensión de los inyectores, es posible producir el inyector según la invención hecho de cerámica sólida como una sola pieza sin ensamblar ni soldar. En este caso, el inyector puede formarse, por ejemplo, mediante moldeo o extrusión, seguido de una combustión del elemento de inyección verde, bajo condiciones de funcionamiento convencionales adecuadas para el tipo de cerámica producida. La etapa de combustión está precedida opcionalmente por una etapa de secado.
- 25 Ventajosamente, las paredes internas y/o externas del inyector pueden ser lisas, en otras palabras, pueden tener una rugosidad superficial baja. Tales paredes lisas permiten aumentar las velocidades en funcionamiento dentro del inyector y en la abertura de salida. Por lo tanto, es posible no solo reducir el tamaño de los inyectores, sino también aumentar los rendimientos de la materia prima de hidrocarburos y, en consecuencia, una mejor dispersión de la materia prima de hidrocarburos que permite mejorar la calidad de los productos de craqueo de la materia prima de hidrocarburos. Además, el hecho de reducir el tamaño de los inyectores permite aumentar el número de inyectores en el lecho fluidizado.

Dicha pared lisa se puede obtener cuando el material cerámico es un material cerámico sinterizado.

- 30 De manera ventajosa y no limitativa, el inyector de materia prima puede obtenerse a partir de un polvo de sinterización relativamente fino, por ejemplo que tiene un diámetro medio de grano menor o igual a 500 nm, lo que puede dar como resultado superficies relativamente lisas.

- 35 De forma alternativa o adicionalmente, el inyector de materia prima puede obtenerse añadiendo al material principal, por ejemplo SiC, un aditivo seleccionado de boro B, silicio Si y carbono C, o mezclas de los mismos, por ejemplo en una proporción que varía de un 0.3% a un 2% por peso. En el caso de un material de SiC obtenido por sinterización en polvo, dicha adición de aditivo puede permitir reducir la porosidad y, en consecuencia, la rugosidad.

De manera ventajosa y no limitativa, el aditivo puede comprender una mezcla de boro B, silicio Si y carbono C. De este modo, se puede formar SiC adicional, que bloquea los poros y reduce así la rugosidad.

- 40 De forma alternativa o adicionalmente, podría proporcionarse, por ejemplo, una etapa de deposición adicional de SiC por deposición química de vapor (CVD).

En una realización particular, los elementos del inyector pueden estar hechos cada uno de una sola pieza hecha de material cerámico, obtenido por sinterización. La etapa de sinterización puede estar precedida por una etapa de conformación convencional, por ejemplo, por compresión, extrusión o inyección.

- 45 La sinterización es un proceso para fabricar piezas que consiste en calentar un polvo sin derretirlo. Bajo el efecto del calor, los granos se fusionan, lo que forma la cohesión de la pieza. La sinterización se utiliza especialmente para obtener la densificación de materiales cerámicos y tiene las siguientes ventajas:

- permite controlar la densidad de la sustancia; como un polvo se usa para comenzar y dado que este polvo no se funde, es posible controlar el tamaño de los granos de polvo (tamaño de partícula) y la densidad del material, dependiendo del grado de compactación inicial de los polvos;

- 50 - permite obtener materiales que tienen una porosidad controlada, que son químicamente inertes (baja reactividad química y buena resistencia a la corrosión) y térmicamente inertes;

- permite controlar las dimensiones de las piezas producidas: como no hay cambio de estado, las variaciones en el volumen y en las dimensiones no son muy grandes con respecto a la fusión (ausencia de fenómeno de contracción).

En otra realización particular, los elementos del inyector pueden ser elementos separados hechos de material cerámico que se ensamblan juntos.

5 Además, cada elemento separado del inyector, o al menos uno de los elementos separados del inyector, también puede estar formado por varias porciones ensambladas juntas. Cada porción se puede obtener en particular por sinterización.

10 Los elementos separados del inyector, y/o las porciones que forman estos elementos, pueden conectarse mediante soldadura o soldadura fuerte. El ensamblaje puede realizarse, por ejemplo, mediante un proceso de soldadura por difusión, como se describe en el documento US 2009/0239007 A1.

Como variante o en combinación, los elementos separados del inyector a ensamblar y/o las porciones que forman estos elementos a ensamblar pueden tener extremos conformados para ensamblarse mediante interconexión o atornillado.

15 Ventajosamente, los extremos de las porciones o elementos ensamblados mediante interconexión o atornillado pueden tener una forma cónica, lo que puede permitir reducir simplemente las tensiones entre las piezas y mejorar la estanqueidad entre las partes.

20 Ventajosamente, para una mejor estanqueidad, se puede colocar una junta entre las porciones o elementos ensamblados mediante enclavamiento o atornillado. Puede ser, por ejemplo, una junta hecha de carbono o de cualquier otro material adecuado, por ejemplo de vermiculita o de otro material compresible y térmicamente estable. Opcionalmente, se puede colocar una junta entre porciones o elementos ensamblados mediante enclavamiento o atornillado que tengan una forma cónica.

25 El inyector según la invención tiene la ventaja de estar hecho de material cerámico, al menos en lo que respecta a sus elementos principales, a saber, cuerpo cilíndrico, aberturas de entrada, abertura de salida y cámara de contacto. Sin embargo, puede ser posible proporcionar al inyector un refuerzo externo para adaptarse a las tensiones físicas que se encontrarán cuando el inyector esté en servicio.

Además, la invención también se refiere a un reactor de tipo tubular de flujo ascendente o de flujo descendente destinado a ser utilizado en una unidad de craqueo catalítico en lecho fluido equipado con al menos un inyector de materia prima como se ha definido anteriormente.

30 Ventajosamente, el reactor está equipado con al menos dos inyectores de materia prima como se definió anteriormente, y al menos uno de estos inyectores está orientado para inyectar una materia prima de hidrocarburos líquidos en contracorriente en el interior del reactor con respecto a una dirección de flujo de la corriente de granos de catalizador. Esta dirección de flujo es generalmente paralela al eje longitudinal del reactor. En particular, la posición del (de los) inyector(es) de alimentación puede ser como se describe en los documentos EP 0 911 379 o EP 0 209 442.

35 A modo de ejemplo, dicho al menos un inyector puede colocarse para permitir la introducción de la materia prima a lo largo de una dirección que forma un ángulo de 0 a 90° con el eje longitudinal del reactor. Este ángulo puede ser en particular de 5 a 85°, o incluso de 30 a 60°. De este modo, los inyectores pueden colocarse de modo que se realice una inyección de la materia prima a contracorriente, opcionalmente en combinación con inyecciones a favor de corriente, lo que puede permitir garantizar un mejor resultado en cuanto a la conversión de la materia prima de hidrocarburos y la calidad de los productos deseados.

40 Dado que ya no es necesario tener en cuenta el problema de la erosión, el inyector según la invención puede colocarse libremente para optimizar la eficiencia de la FCC. Tal posicionamiento de los inyectores, opcionalmente en combinación con los inyectores a favor de corriente, puede permitir asegurar un mejor resultado en cuanto a la conversión de materia prima de hidrocarburos y la calidad de los productos deseados.

45 Ventajosamente, cuando el reactor tubular está hecho de metal, por ejemplo hecho de acero inoxidable, puede estar conectado a al menos un inyector por medios de sujeción capaces de absorber una diferencia de expansión entre el metal del reactor y el material cerámico de dicho al menos un inyector.

50 Por ejemplo, dichos medios de sujeción pueden estar formados por una capa de materiales que comprende esencialmente fibras cerámicas ensambladas que tienen un módulo elástico distinto de cero, estando esta capa posicionada entre una porción hecha de material cerámico y una porción metálica y proporcionando la cohesión de estas porciones.

Alternativamente, la geometría y las dimensiones de los medios de sujeción pueden adaptarse para compensar la diferencia en la expansión térmica entre el metal y el material cerámico.

Dichos medios de sujeción pueden comprender porciones que se interconectan o atornillan, preferiblemente porciones cónicas. Por ejemplo, las porciones a ensamblar tienen ventajosamente una simetría rotacional, y sus extremos tienen formas cónicas complementarias.

5 Como variante, los medios de sujeción pueden comprender uno (o más) elemento(s) de presión capaces de ejercer una fuerza elástica sobre una porción hecha de material cerámico para ser ensamblada a una porción metálica para presionar esta porción hecha de material cerámico contra la porción de metal.

Por tanto, la fijación soporta la expansión diferencial entre el material de la porción metálica, por ejemplo un acero, preferiblemente un acero inoxidable, y el material cerámico. De hecho, la cerámica puede tener un coeficiente de expansión térmica que es mucho más bajo que el del acero.

10 El elemento de presión puede comprender, por ejemplo, unos medio elásticos u otros medios. Podría ser posible, por ejemplo, proporcionar una o más pestañas de sujeción que estén firmemente unidas (o formen una sola parte con) una porción de metal, por ejemplo, que estén soldadas. Estas pestañas, por un lado soldadas a través de un extremo a la porción de metal, mientras que el otro extremo descansa sobre una superficie de una porción hecha de material cerámico, permiten ejercer una fuerza de apoyo elástica sobre la porción hecha de material cerámico para mantener  
15 esta porción presionada contra la porción de metal. Este otro extremo puede tener una superficie relativamente plana para limitar las zonas de altas tensiones mecánicas.

En particular, los medios de sujeción pueden comprender al menos una pestaña metálica firmemente unida a una cara de sujeción del reactor y capaz de ejercer una fuerza de soporte elástica sobre un borde de un inyector para mantener este borde elásticamente apoyado contra la cara de sujeción del reactor. La cara de sujeción y el borde pueden extenderse sobre toda la periferia de los extremos a ensamblar. Pueden ser bridas.  
20

Como variante, el reactor tubular también puede estar hecho de material cerámico. Luego puede conectarse a dicho inyector mediante soldadura, soldadura fuerte, atornillado o interconexión, como se describió anteriormente.

En particular, el material cerámico puede ser el mismo que el descrito con referencia al inyector según la invención, el ensamblaje por soldadura, la soldadura fuerte, el atornillado o la interconexión pueden ser como se describe con  
25 referencia al ensamblaje de un inyector hecho de varias porciones separadas.

El reactor hecho de material cerámico puede estar hecho en sí mismo de una o más porciones ensambladas hechas de material cerámico.

La invención también se refiere a una unidad de craqueo catalítico que comprende al menos un inyector mencionado anteriormente y/o al menos un reactor como se definió anteriormente.

30 La invención también se refiere a un proceso de craqueo catalítico en lecho fluido que comprende una inyección de materia prima de hidrocarburos en un reactor de tipo tubular de flujo ascendente o descendente, caracterizado por que dicha inyección de materia prima comprende una etapa previa de poner en contacto una materia prima de hidrocarburos líquidos para ser craqueada con un gas de atomización usando al menos un inyector según la invención, y en que dicho gas de atomización consiste sustancialmente en un compuesto que no comprende ningún átomo de  
35 oxígeno.

Por lo tanto, el vapor se reemplaza por un gas de atomización que no comprende ningún átomo de oxígeno. Esto hace posible reducir la formación de los compuestos que contienen oxígeno, que son difíciles de eliminar del producto deseado.

40 El gas de atomización puede seleccionarse de gases inertes como nitrógeno, helio e hidrógeno o gases que reaccionan con olefinas como el sulfuro de hidrógeno  $H_2S$ . Preferiblemente, el compuesto es sulfuro de hidrógeno  $H_2S$ .

Preferiblemente, la materia prima de hidrocarburos líquidos se inyecta en dicho reactor a contracorriente con respecto a una dirección de flujo de la corriente de granos de catalizador. Como ya se explicó anteriormente, la dirección de flujo es generalmente paralela al eje longitudinal del reactor. A modo de ejemplo, la introducción de la materia prima a lo largo de una dirección forma un ángulo de 0 a  $90^\circ$  con el eje longitudinal del reactor. Este ángulo puede ser en particular de 5 a  $85^\circ$ , o incluso de 30 a  $60^\circ$ .  
45

Dicha inyección a contracorriente, opcionalmente en combinación con inyecciones a favor de corriente, puede permitir garantizar un mejor resultado en cuanto a la conversión de materia prima de hidrocarburos y la calidad de los productos deseados.

Otras características y ventajas distintivas de la invención surgirán al leer la descripción dada a continuación de una realización particular de la invención, dada a título indicativo y no limitativo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:  
50

- La figura 1 ilustra una representación esquemática de una unidad de FCC;

- La figura 2 ilustra una representación esquemática en sección transversal de un inyector, el objeto de la invención según una primera variante;

- La figura 3 ilustra una representación esquemática en sección transversal de un inyector, el objeto de la invención según una segunda variante;

5 - Las figuras 4a y 4b son vistas en sección transversal axial de los extremos de dos partes ensambladas. Las partes ensambladas se separan en la Figura 4b para mayor claridad; y

- La figura 5 muestra un ejemplo de montaje de un inyector según la invención en un reactor, en particular un reactor de metal, la figura 5a que muestra un detalle de esta figura 5.

10 La figura 1 representa una unidad de craqueo catalítico en lecho fluido equipada con un reactor de flujo esencialmente ascendente. Esta unidad es de un tipo conocido *per se*. Comprende en particular un reactor 1 en forma de columna, denominado tubo elevador de materia prima, o tubo elevador, suministrado en su base a través de un conducto 32 con granos de catalizador regenerados en una cantidad determinada. Un gas ascendente, por ejemplo vapor, se introduce en la columna 1 a través de la línea 4, por medio de un difusor 5.

15 La materia prima a craquear se introduce en la zona de inyección 6, que comprende los inyectores 2 y 3 que se describirán en detalle a continuación. La columna 1 se abre, en su parte superior, en una cámara 9, denominada desacoplador, que es, por ejemplo, concéntrica con ella y en la que se lleva a cabo la separación de los productos de craqueo y la separación de las partículas de catalizador desactivadas. Los productos de craqueo se separan de las partículas de catalizador gastadas en un ciclón 10, que está alojado en la cámara 9, en la parte superior de la cual se proporciona una línea 11 para descargar los productos de craqueo, mientras que las partículas de catalizador desactivadas se mueven por gravedad hacia la base de la cámara 9. Una línea 12 suministra inyectores de gas fluidificantes o difusores 13, dispuestos uniformemente en la base de la cámara 9, con fluido de extracción, generalmente vapor. Se pueden proporcionar uno o más ciclones dentro de la cámara 9.

20 Las partículas de catalizador desactivadas así extraídas se descargan en la base de la cámara 9 a un regenerador 14, a través de un conducto 15, en el que se proporciona una válvula 16 e control. En el regenerador 14, el coque depositado en las partículas del catalizador se quema con aire, inyectado en la base del regenerador a través de una línea 17, que suministra inyectores o difusores 18 espaciados uniformemente. Las partículas de catalizador tratadas, arrastrados por el gas de combustión, son separadas por los ciclones 19, desde donde se descarga el gas de combustión a través de una línea 20, mientras que las partículas de catalizador se descargan a la base del regenerador 14, desde donde se reciclan a la alimentación del tubo elevador 1 a través del conducto 32, equipado con una válvula de control 33.

25 Los efluentes de reacción se transportan a través de la línea 11 a una columna 25 de fraccionamiento, lo que permite separarlos por destilación, para obtener:

- a través de la línea 26, los productos gaseosos (hidrocarburos C1 a C4);
- a través de la línea 27, un corte de gasolina;
- 35 • a través de la línea 28, un corte diésel o LCO;
- y eventualmente, a través de la línea 29, un residuo de destilación o corte de combustible de suspensión, que contiene cantidades significativas de partículas finas.

Los inyectores 2, 3 cerámicos según la invención pueden instalarse, por ejemplo, en la porción inferior del tubo 1 ascendente.

40 La figura 2 representa esquemáticamente un inyector según una primera realización de la invención. El inyector 2' es un inyector comúnmente denominado inyector de tipo "Venturi", que tiene un cuerpo 41 cilíndrico hueco. El inyector 2' tiene una primera abertura 40 y una segunda abertura 42, cada abertura en una cámara 46 de contacto dispuesta dentro del cuerpo 41 cilíndrico. El inyector 2' tiene adicionalmente una abertura 44 de salida que se abre en el reactor 1 (no presentado en la figura 2).

45 La cámara de contacto 46 tiene una primera cámara 47 de introducción y una segunda cámara 49 de salida, que se comunican entre sí a través de un cuello 48 que tiene un diámetro sustancialmente más pequeño que el de la primera y segunda cámaras 47, 49.

50 La primera 40 abertura y la segunda 42 abertura están previstas respectivamente para inyectar la materia prima de hidrocarburos líquidos que se va a craquear, y para inyectar un gas de atomización en el inyector. En este caso, el gas de atomización puede ser vapor pero puede ser reemplazado por otro gas, por ejemplo sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S, hidrógeno H<sub>2</sub> o gas de refinería.

Un gas de refinería generalmente contiene hidrocarburos de C1 a C5, hidrógeno y, a veces, H<sub>2</sub>S.

Cuando la materia prima C de hidrocarburos líquidos se introduce a través de la primera abertura 40, el líquido es guiado por un camino 50 que se abre en la primera cámara 47. Al mismo tiempo, el gas G de atomización introducido a través de la segunda abertura 42 llega a la primera cámara 47 para ser mezclado con la materia prima de hidrocarburos líquidos. A continuación, la mezcla del gas de atomización y del líquido hidrocarbonado alcanza velocidades sónicas en el cuello 48 debido al efecto Venturi. El aumento en la velocidad y el cizallamiento causado por el gas de atomización hace que el chorro de materia prima de hidrocarburos líquidos se rompa en pequeñas gotas.

El inyector 2' puede dimensionarse para operar con una corriente de líquido en el cuello del orden de 5000 kg/m<sup>2</sup>s. La atomización de la materia prima de hidrocarburos líquidos tiene lugar esencialmente en el cuello 48.

La figura 3 representa esquemáticamente un inyector según una segunda realización de la invención. El inyector 2" es un inyector comúnmente conocido como inyector de tipo "impactador", que también tiene un cuerpo 141 cilíndrico hueco, dispuesto en el cual hay una cámara 146 de contacto. Estructuralmente, el inyector 2" de tipo impactador difiere del de tipo Venturi por el hecho de que:

- la cámara 146 de contacto tiene un diámetro interno sustancialmente constante, es decir que no tiene cuello; y

- el inyector 2" tiene un objetivo 143 que sobresale de una pared 145 interior de la cámara 146 de contacto opuesta a la abertura 142 para introducir el gas G de atomización y a través de la etapa de la materia prima C de hidrocarburo líquido.

La materia prima C de hidrocarburo líquido se proyecta contra el objetivo 143, tan pronto como entra en la cámara 146 de contacto a través de una primera abertura 140. El chorro de líquido se rompe y es transportado en forma de gotas por una corriente de gas G de atomización introducido a través de una segunda abertura 142 a alta velocidad. La atomización de la materia prima de hidrocarburos líquidos en este tipo de inyector 2" se lleva a cabo en dos partes. Una primera parte tiene lugar en el objetivo 143 a través de una ruptura del chorro de materia prima de hidrocarburos líquidos. La segunda atomización tiene lugar en una abertura 144 de salida de diámetro reducido, donde el estrechamiento del diámetro acelera los fluidos. A modo de ejemplo, la abertura 144 de salida tiene un diámetro del orden de 18 a 23 mm.

Según la invención, los inyectores 2', 2" están formados completamente de un material cerámico, preferiblemente de carburo de silicio SiC. Por ejemplo, están formados por moldeo por inyección o extrusión. El moldeo por inyección o extrusión se llevan a cabo convencionalmente usando polvos cerámicos o precursores de cerámica con un aglutinante. Según otro método de fabricación, los inyectores de cerámica se forman por compresión y calentamiento de un polvo de cerámica, siendo posible mantener la compresión durante la etapa de calentamiento, siendo la etapa de calentamiento una etapa de sinterización del polvo de cerámica. Esta técnica es particularmente adecuada para la fabricación de elementos sólidos hechos de carburo de silicio según la invención. El polvo cerámico utilizado opcionalmente comprende fibras cerámicas para aumentar la resistencia mecánica de las piezas producidas. Las fibras cerámicas, cuando están presentes, generalmente representan de un 0,1% a un 10% en peso de la pieza producida.

Según la invención, el inyector 2 está hecho de una o más piezas hechas de material cerámico. Por ejemplo, el cuerpo 41, 141 cilíndrico hueco y la segunda abertura 42, 142 de entrada pueden ser piezas separadas, siendo posible que el cuerpo 41, 141 cilíndrico hueco y la primera abertura 40, 140 de entrada estén hechos de una sola pieza.

Los elementos 41 y 42 pueden entonces interconectarse, como se representa esquemáticamente en la figura 4a mediante la interconexión de porciones de extremo cónicas de forma complementaria, o ensamblarse atornillando sus extremos (figura 4b), o bien soldadas o soldadas por soldadura fuerte (no representadas). De manera similar, el cuerpo 41, 141 cilíndrico hueco puede consistir en varias porciones separadas que se ensamblan, siendo posible que este ensamblaje se realice como se describió anteriormente, ensamblando secciones cilíndricas o cónicas, o bien ensamblando piezas que se asemejan a ladrillos mediante interconexión y/o soldadura/soldadura fuerte.

El inyector 2 puede estar conectado directamente a una pared exterior 1a del reactor 1 tubular como se representa esquemáticamente en la figura 5. Cuando el reactor 1 tubular está hecho de metal, su pared 1a exterior puede tener una cara 1b de sujeción, firmemente unida a la cual están al menos dos pestañas 1c metálicas conformadas para soportar contra un borde 2c del inyector 2 para mantener este borde 2c apoyado contra la cara 1b de sujeción del reactor. Este borde 2c puede estar ubicado en un extremo del inyector 2. La cara 1b de sujeción y el borde 2c pueden extenderse sobre toda la periferia de los extremos a ensamblar. Pueden ser bridas.

Como una variante que no está representada, el reactor también puede estar hecho de material cerámico y la sujeción al inyector puede llevarse a cabo como se describió anteriormente para el ensamblaje de los elementos del inyector.

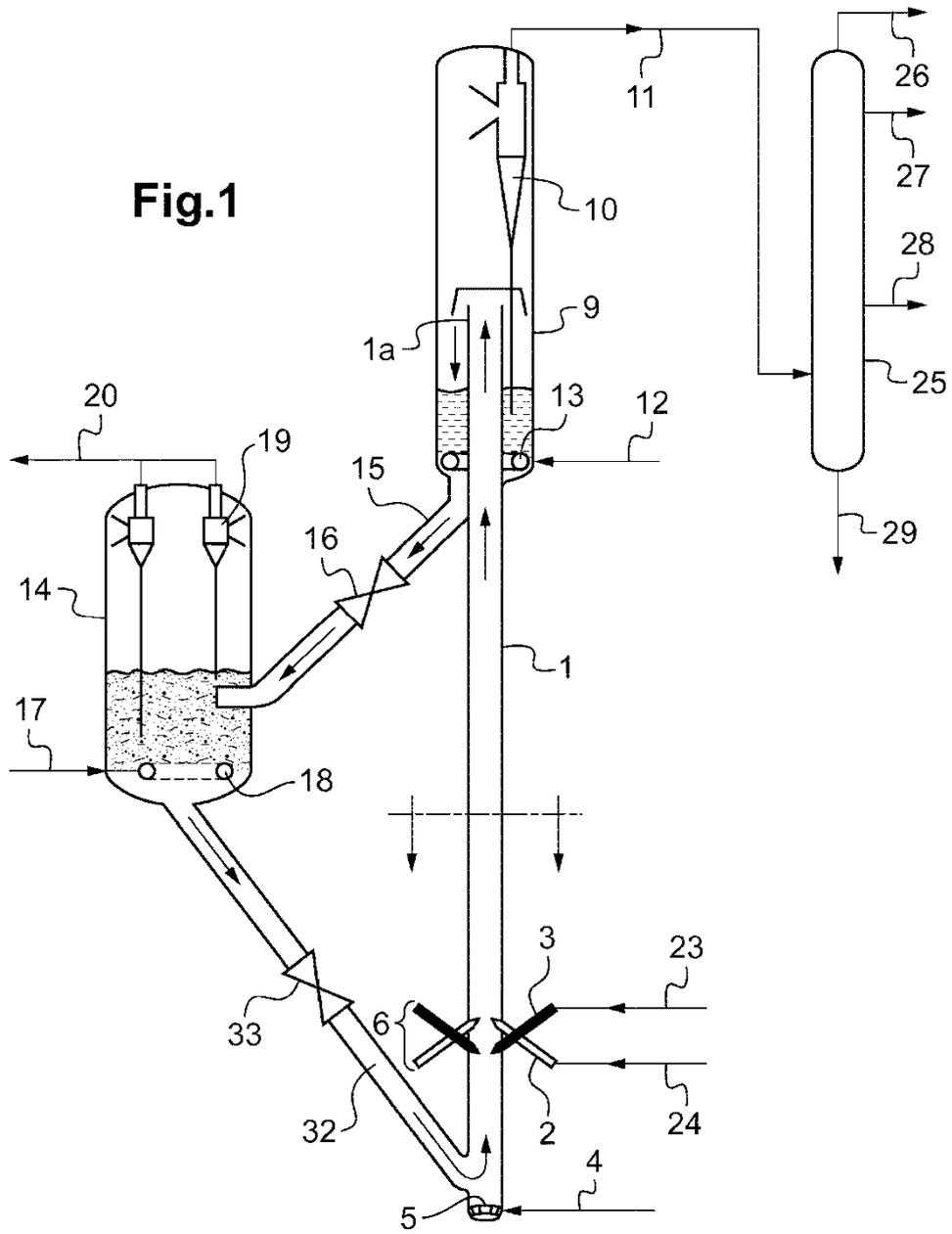
La invención se ha descrito con referencia a una unidad de FCC que funciona con un reactor de tubo ascendente, sin embargo, los inyectores según la invención también se pueden usar en unidades FCC que funcionan con un reactor de tubo descendente.

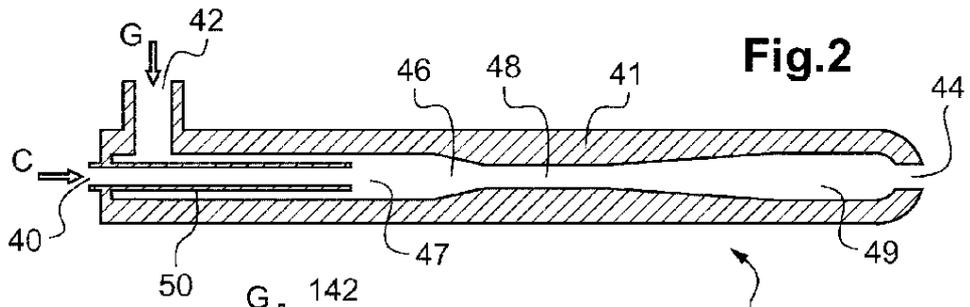
## REIVINDICACIONES

1. Inyector (2) de materia prima para inyectar una materia prima de hidrocarburos atomizada en un reactor (1) de tipo tubular con un flujo sustancialmente ascendente o descendente que está destinado a ser utilizado en una unidad de craqueo catalítico en lecho fluido, que tiene:
- 5 - al menos un cuerpo (41, 141) cilíndrico hueco;
- al menos una primera y una segunda aberturas (40, 140, 42, 142) de entrada para inyectar, respectivamente, una materia prima de hidrocarburos líquidos a craquear y un gas de atomización en dicho cuerpo (41) cilíndrico;
- al menos una cámara (46, 146) de contacto dispuesta dentro de dicho cuerpo cilíndrico hueco, en el que dicha materia prima de hidrocarburos líquidos se va a craquear y dicho gas de atomización está destinado a ponerse en contacto para atomizar dicha materia prima de hidrocarburos líquidos que se va a craquear; y
- 10 - al menos una abertura (44, 144) de salida que se abre en el interior de dicho reactor para expulsar dicha materia prima de hidrocarburos líquidos así atomizada,
- caracterizado por que cada elemento del inyector (2) está formado por un material cerámico, por que los elementos del inyector son elementos separados hechos de material cerámico ensamblados entre sí y el material cerámico comprende una matriz cerámica seleccionada de carburo de silicio SiC, carburo de boro B<sub>4</sub>C, nitruro de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nitruro de aluminio AlN, nitruro de boro BN, alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o mezclas de los mismos, incorporados en los que la matriz cerámica son fibras de carbono o fibras cerámicas, o una mezcla de estas fibras, y las fibras están colocadas anisotrópicamente.
- 15 2. Inyector (2) de materia prima según la reivindicación 1, caracterizado por que las fibras cerámicas se seleccionan de fibras de alúmina cristalinas, fibras de mullita, fibras de carburo de silicio cristalino o amorfo, fibras de circonia, fibras de sílice-alúmina, o mezclas de las mismas.
- 20 3. Inyector (2) de materia prima según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el material cerámico es un material cerámico sinterizado.
4. Inyector (2) de materia prima según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el material cerámico es un Compuesto de Matriz Cerámica llamado CMC.
- 25 5. Reactor (1) de tipo tubular ascendente o descendente destinado a ser utilizado en una unidad de craqueo catalítico en lecho fluido equipado con al menos un inyector de materia prima según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. El reactor (1) según la reivindicación 5, caracterizado por que está equipado con al menos dos inyectores (2) de materia prima, y por que al menos uno de dichos inyectores (2) está orientado para inyectar una materia prima de hidrocarburos líquidos en contracorriente dentro del reactor con respecto a una dirección de flujo de la corriente de granos de catalizador.
- 30 7. Reactor (1) según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que está hecho de metal y por que dicho inyector (2) está conectado a dicho reactor (1) mediante medios de sujeción capaces de absorber una diferencia de expansión entre el metal de dicho reactor y el material cerámico de dicho inyector.
- 35 8. Reactor (1) según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que está hecho de material cerámico y por que dicho inyector (2) está conectado a dicho reactor (1) mediante soldadura, soldadura fuerte, atornillado o interconexión.
9. Unidad de craqueo catalítico que comprende al menos un inyector según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y/o al menos un reactor según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.
- 40 10. Proceso de craqueo catalítico en lecho fluido que comprende una inyección de materia prima de hidrocarburos en un reactor (1) de tipo tubular ascendente o descendente, caracterizado por que dicha inyección de materia prima comprende una etapa previa de poner en contacto una materia prima de hidrocarburos líquidos a craquear con un gas de atomización para atomizar dicha materia prima de hidrocarburos líquidos utilizando al menos un inyector según una de las reivindicaciones 1 a 4, y por que dicho gas de atomización consiste en un compuesto que no comprende átomos de oxígeno.
- 45 11. Proceso de craqueo catalítico en lecho fluido según la reivindicación 10, caracterizado por que dicho compuesto es sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S.
12. Proceso de craqueo catalítico en lecho fluido según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que dicha materia prima de hidrocarburos líquidos se inyecta en dicho reactor a contracorriente con respecto a una dirección de flujo de la corriente de granos de catalizador.
- 50 13. Método de preparación de un inyector (2) de materia prima según la reivindicación 1 hecho de un Compuesto de Matriz Cerámica denominado CMC, que comprende:

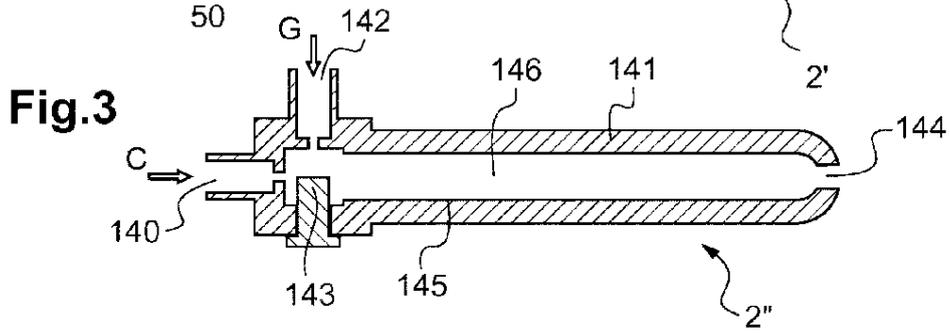
- 1) conformar un material cerámico fibroso eventualmente sobre un material de soporte que podría eliminarse sin un esfuerzo excesivo, para obtener una forma fibrosa que pueda asimilarse al elemento principal del dispositivo final que se obtendrá, eventualmente en presencia de una primera resina,
  - 5 2) revestir la forma obtenida en la etapa (1) con polvo cerámico finamente dividido y al menos una segunda resina, eventualmente en presencia de polvo de carbono finamente dividido, para obtener una forma revestida,
  - 3) eventualmente repetir las etapas (1) y (2),
  - 4) calentar la forma revestida de la etapa (2) o (3) bajo vacío y/o bajo atmósfera inerte para transformar las resinas de la etapa (1), (2) y eventualmente (3) en una estructura rica en carbono, esencialmente privada de otros elementos para obtener una forma revestida rica en carbono,
  - 10 5) introducir un gas dentro de la forma revestida rica en carbono de la etapa (4) en condiciones eficientes para transformar la estructura rica en carbono en una estructura rica en carbono que contiene carburo,
  - 6) eventualmente retirar el material de soporte de la etapa (1), cuando está presente,
- en donde las fibras de carbono están presentes al menos en la etapa (1), (2) y/o (3) dentro del material cerámico fibroso, dentro del polvo cerámico finamente dividido, dentro del polvo de carbono finamente dividido, y/o dentro de la
- 15 primera y/o la segunda resina, estas fibras que están posicionadas anisotrópicamente.

**Fig.1**





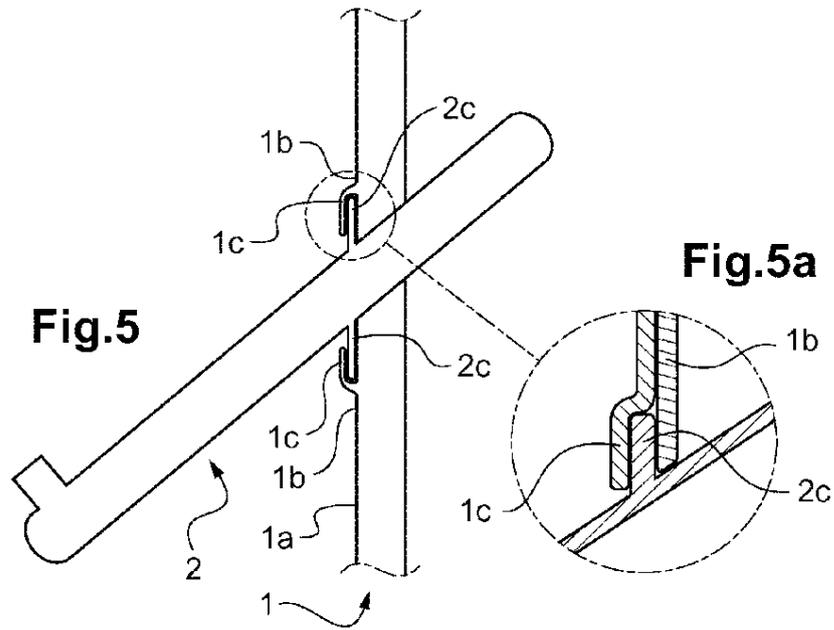
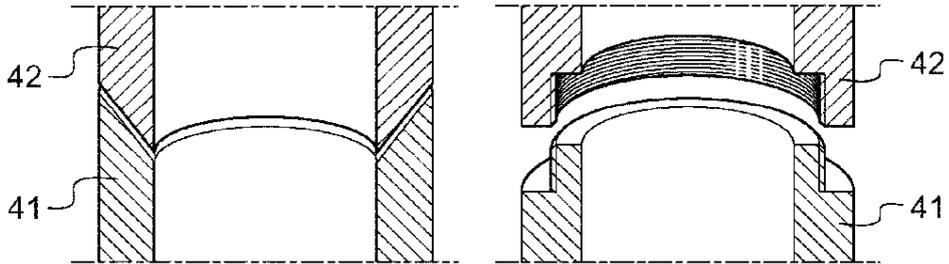
**Fig.2**



**Fig.3**

**Fig.4a**

**Fig.4b**



**Fig.5**

**Fig.5a**