

Patente Española



MEMORIA

descriptiva sobre "Un procedimiento para la depuración y enriquecimiento de gases y vapores procedentes de la destilación de materias de menor valor, destinadas a ser transformadas, por la vía catalítica, en hidrocarburos o carburantes sintéticos."

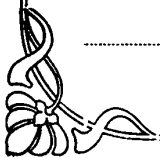
POR

Société Internationale des Sociétés Sindhemme, S.A.R.L.

DE

Paris

Francia





- 1 -

Los solicitantes, en patentes suyas anteriores, y muy especialmente en la patente española nº 91.941, han hecho la descripción de procedimientos para la transformación, en carburantes sintéticos de los gases procedentes de la destilación de combustibles u otras materias de punto de partida, de menor valor, tales como lignitos, turbas, esquistos, alquitranes, aceites pesados etc...

Todos estos procedimientos comprenden, a continuación de la operación de gasificación, (en un aparato donde los gases de destilación son enriquecidos en hidrógeno por medio de gases adicionales tales como los gases residuarios de una operación precedente y de gas de agua fabricado por medio de semi-coks procedentes también de operaciones anteriores), una depuración en la que los gases quedan en su mayor parte limpios de sus impurezas, y sobre todo del azufre, antes de ser sometidos a la catalisis metódica. La depuración es en sí una manera de realizar una catalisis prévia; se lleva a cabo en presencia de óxidos metálicos, tales como los óxidos de níquel, por ejemplo, los cuales retienen el azufre en estado de sulfuro de níquel, con liberación de hidrógeno naciente.

Al cabo de cierto tiempo los metales de los óxidos depuradores se sulfuran hasta tal punto que se impone la necesidad de regenerarlos.

A este efecto ha sido ya propuesta la idea de servirse de una corriente de aire, o de una corriente de gas de agua, y los recurrentes mismos han indicado que era conveniente recalentar de antemano el agente regenerador.

En éstos procedimientos conocidos para la regeneración de los depuradores, el gas de agua sirve exclusivamente para la formación de hidrógeno sulfurado, con el azufre de los sulfuros metálicos.

Los solicitantes han podido comprobar que, en determinados casos y en una determinada fase de la fabricación de los carburantes, el gas de agua regenerador puede ser utilizado de una manera más completa y cabal.

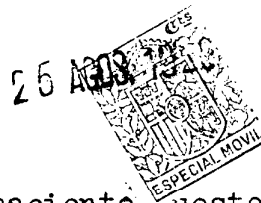
25 AG.



El presente invento tiene por objeto un procedimiento de depuración que comprende una regeneración de los agentes depuradores por medio de gas de agua y que, no solamente permite un aprovechamiento completo de éste gas regenerador, sino que además, asegura una marcha más regular del ciclo completo de transformación de los gases de destilación en carburantes sintéticos. El invento comprende, asimismo, un dispositivo especial para la aplicación del nuevo procedimiento.

Con arreglo al invento, los depuradores que ván dispuestos entre el aparato productor de gas y los catalizadores y organizados de manera que funcionen alternativamente en un periodo de actividad depuradora y en un periodo de regeneración, son regenerados por los pases consecutivos de una corriente de aire caldeado y de una corriente de gas de agua recalentado. La corriente de aire determina la producción de ácido sulfuroso que se elimina, y al propio tiempo deja el metal depurador cual el níquel por ejemplo en forma de un óxido demasiado fijo para que pueda desempeñar convenientemente la misión de depurador, o sea de agente de descomposición del hidrógeno sulfurado.

La regeneración por medio de aire solo, por la razón que acabamos de exponer, sería impropia. Si, con arreglo al invento, vá seguida de una regeneración por medio de gas de agua, éste podrá desempeñar en esta operación que sucede a la regeneración por aire, un papel de señalada importancia y ventajoso, quedando todos los elementos de este gas utilizados en el ciclo de operaciones; en primer término expulsa el aire que queda en el depurador y luego, sustituyendo dicho aire vuelve a poner el depurador a la temperatura debida, a la vez que transforma el óxido metálico demasiado estable e insuficientemente activo (el óxido de níquel, NiO por ejemplo), en un subóxido tal como $Ni^2 O^3$ o $Ni^3 O^4$, que reuna perfectas condiciones para descomponer el hidrógeno sulfurado, es decir, para retener el azufre y poner el hidrógeno en libertad. Hasta ocurrirá, las más de las veces que el gas de agua volverá a poner en estado de metal, los óxidos que no se presten, es decir, que no sean



aptos para la depuración. El hidrógeno naciente puesto en libertad por la descomposición del H^2S podrá, en este caso obrar sobre los gases a purificar, los cuales en la marcha continua de la depuración, vendrán a ocupar el lugar del gas de agua; se fijará de preferencia, sobre los hidrocarburos de los gases de destilación para hidrogenarlos.

De ello resulta un beneficio apreciable en razón a que el hidrógeno naciente, procedente de la descomposición del H^2S , en vez de tener que desempeñar un papel reductor sobre los óxidos depuradores, queda en entera disponibilidad para la síntesis de los hidrocarburos.

El gas de agua, una vez desempeñado el papel que acabamos de indicar, no quedará por ello enteramente evacuado del aparato depurador. Seguramente que una parte de su hidrógeno, habrá servido para transformar los óxidos metálicos por reducción, pero el hidrógeno restante y el óxido de carbono vuelven a entrar en el ciclo. La corriente de gas de agua continúa atravesando entonces el elemento depurador regenerado, y sirve entonces exclusivamente de agente de enriquecimiento con todos sus elementos constitutivos, expulsando por delante de sí el hidrógeno restante y el óxido de carbono de la masa de gas de agua que acaba de servir para la regeneración. De esta manera el gas de agua de enriquecimiento, al continuar desempeñando su misión, se depura previamente.

Prácticamente, la instalación para la depuración en serie, mediante una corriente de aire seguida de una corriente de gas de agua deberá establecerse preferentemente, como lo muestra el dibujo que se acompaña, cuya Fig. 1, es un esquema del conjunto de una instalación para la fabricación de semi-productos según el ciclo Prudhomme, y organizada para la aplicación del nuevo procedimiento.

La Fig. 2 es una vista en perspectiva esquemática de las tres baterías de purificadores y de sus tuberías.

En la Fig. 1, A indica un aparato productor de



gases destinados a ser transformados en carburantes sintéticos. Este aparato podrá ser, por ejemplo, un horno para la destilación de combustibles pobres, tales como lignitos, turbas, o esquistos, los cuales serán cargados en dicho horno después de haber pasado por un aparato de desecación B.

La destilación de los gases procedentes del combustible podrá ser activada o provocada por la acción de una corriente de gases adicionales, tales como los gases residuarios de una operación precedente y que procedan del último elemento M de la instalación de conjunto que permite obtener los semi-productos, los cuales serán, en otro ciclo, transformados en producto final utilizable, como carburante líquido.

La masa íntegra de los gases que emanan de A cargados de vapores de alquitranes útiles que destilen a una temperatura inferior a 400° C, (pues los demás ya habrán sido separados por condensación en un desflemador C), llegan merced al mantenimiento de una temperatura conveniente en los conductos D, a las baterías de depuradores. Cada una de estas baterías comprende tres series de elementos E^1, E^2, E^3 , cargados de un agente catalizador y depurador, tal como un óxido de níquel, por ejemplo, estando esta serie sucesiva y alternativamente:

- a/ en periodo de actividad depuradora;
- b/ en periodo de regeneración previa, mediante una corriente de aire con evacuación del ácido sulfuroso;
- c/ en periodo de regeneración subsiguiente por medio de gas de agua, con evacuación del aire restante y reducción parcial o total del óxido metálico demasiado fijo, para su transformación en un subóxido más apropiado para la catalisis depuradora.

Los gases a depurar pasan, en marcha normal, por ejemplo, primeramente por la serie de depuradores E^1 , cuyo número de elementos puede variar a voluntad, estando abierto el grifo de entrada e^1 , y salen por el conducto G a través del grifo F^1 para ir a parar a los catalizadores H^1, H^2, H^3 , Durante este intervalo de tiempo, los grifos e^2, e^3 y F^2, F^3 , están cerrados.



Mientras que la depuración se lleva a cabo en los elementos E^1 donde los gases entran por el grifo abierto e^1 el acceso de los gases a depurar a los elementos E^2, E^3 , se halla cerrado por los grifos o llaves e^2, e^3 .

Los elementos E^2 y E^3 , están en vía de regeneración. La primera fase o etapa de regeneración, se verifica, por ejemplo, en los elementos E^2 , donde el aire, calentado en un serpentín por ejemplo, tiene acceso a través de un grifo abierto i^2 ; los grifos i^1, i^3 de admisión de aire caliente en los elementos E^1 y E^3 , se hallan entonces cerrados. El aire cargado de ácido sulfuroso y aspirado por un aparato apropiado, sale del último elemento E^2 por el grifo I^2 , abierto en ese momento; los grifos correspondientes I^1, I^3 de las otras dos series de elementos se hallan cerrados durante ese tiempo, siendo el ácido sulfuroso recogido por último en una tina o cuba para la recuperación del azufre.

Durante este tiempo en los elementos E^3 se lleva a cabo la segunda etapa de la regeneración. Gas de agua, procedente de un conducto J provisto de un contador J^1 y unido a un gasómetro K que se carga por medio de un gasógeno L, es admitido por el grifo i^3 que se halla entonces abierto, (estando cerrados los grifos compañeros i^1 y i^2), en los elementos E^3 , que acaban de experimentar la insuflación por aire. El aire restante en los elementos E^3 es expulsado por el gas de agua que pasa a ocupar el lugar del aire. La combustión del azufre, su transformación en ácido sulfuroso, había determinado en estos elementos una elevación de temperatura que vá a compensar, mediante un descenso correspondiente, el paso del gas de agua. A la par que pasa a substituir el aire evacuado el gas de agua opera, por su hidrógeno una reducción del óxido demasiado fijo, (NiO por ejemplo), que deja la depuración por el aire, y la transformación, como ya queda dicho, de dicho óxido en un subóxido ($Ni^2 O^3$ o $Ni^3 O^4$), y hasta el metal, (Ni),

Una vez evacuado el aire se cierra el grifo de escape de aire I^3 , y se abre el grifo de salida F^3 de la mezcla de gas depurado. Desde ese momento se puede cerrar



el grifo i^3 de admisión de gas de agua, y abrir el grifo e^3 de la entrada de mezcla a purificar.

Los elementos E^3 se hallarán de nuevo en el periodo de depuración. No obstante, los agentes depuradores se habrán sulfurado en los elementos E^1 . Entonces se cierran los grifos e^1 y F^1 , abriéndose al propio tiempo los grifos de entrada y de salida de aire i^1 e I^1 .

En el mismo transcurso de tiempo, la fase de regeneración por el aire caliente se habrá terminado en los elementos E^2 , y se podrá proceder a la segunda etapa, o sea a la regeneración por el gas de agua. Para ello bastará con cerrar los grifos i^2 e I^2 y abrir los grifos i^2 y F^2 .

Después se reproduce el ciclo anteriormente descrito hallándose los elementos E^1, E^2, E^3 , alternativamente en periodo de actividad, de regeneración previa por el aire caliente, y de regeneración subsiguiente por el gas de agua.

Dicho se está que se podrá disponer un mando automático y periódico de todos los grifos o llaves.

N O T A.

Mabiendo ya descrito y detallado con toda amplitud la naturaleza de nuestro invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones en sus dimensiones y detalles, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a la patente francesa de 21 de Julio de 1926, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que concede el artº 16 de la Ley de Propiedad Industrial, referente al Convenio Internacional de 1883, modificado por el Acuerdo de la Conferencia de Bruselas de Diciembre de 1900 y lo que constituye la esencia de dicho invento, y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Un procedimiento para la depuración y enriquecimiento de gases y vapores procedentes de la destilación de materias de menor valor, destinadas a ser transformadas, por la vía catalítica, en hidrocarburos o



carburantes sintéticos"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Por el hecho de que el procedimiento comprende una depuración catalítica entre el aparato generador y los catalizadores, yendo cada elemento depurador cargado de un óxido metálico y dispuesto de manera que esté alternativamente en periodo de actividad y en periodo de regeneración, pasando por el aparato para los fines de ésta regeneración una corriente de aire que determina una evacuación hacia el exterior del ácido sulfuroso formado, corriente que es seguida de otra de gas de agua, teniendo la corriente de gas de agua por efecto evacuar el aire de que se hallaba cargado el depurador, hacer que vuelva a bajar la temperatura del elemento depurador al valor debido para la depuración y transformar el óxido metálico, regenerado por el aire en metal o en un subóxido apropiado para desempeñar el papel de depurador, dejando disponible el hidrógeno naciente que emana del H^2S , aun cuando la parte de hidrógeno y el óxido de carbono del gas de agua, no empleados en la regeneración, son conservados en el ciclo de trabajo, en el que se suman a los gases adicionales de enriquecimiento, sirviendo las partes sucesivas de una corriente continua de gas de agua, primeramente para la regeneración parcial y el enriquecimiento y luego para el enriquecimiento unicamente, obrando entonces el agente depurador al propio tiempo para purificar los gases de destilación y el gas de agua adicional.

2ª.- Un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 1ª, para cuya realización se emplea un aparato depurador que comprende tres series de elementos depuradores uno de los cuales podrá estar siempre en periodo de actividad experimentando uno de los otros dos la regeneración con una corriente de aire y el tercero la regeneración subsiguiente con una corriente de gas de agua, estando formados el fondo de entrada del primero de los elementos de cada serie con una tubuladura y sus grifos (a^1, a^2, a^3), para la admisión del gas a depurar, una tubuladura con grifos (i^1, i^2, i^3) de admisión de aire caliente y una tubuladura con otros tres grifos para la admisión de gas de agua, mientras que el fondo de salida del último



elemento de cada série tiene una tubuladura con grifo de salida del gas depurado, y otra tubuladura con grifo de salida para el aire que acaba de servir para la regeneración.

"Un procedimiento para la depuración y enriquecimiento de gases y vapores procedentes de la destilación de materias de menor valor, destinadas a ser transformadas, por la vía catalítica, en hidrocarburos o carburantes sintéticos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 25 de Agosto de 1926.
Société Internationale des Procédés
Fruhmann (S.I.P.F.).

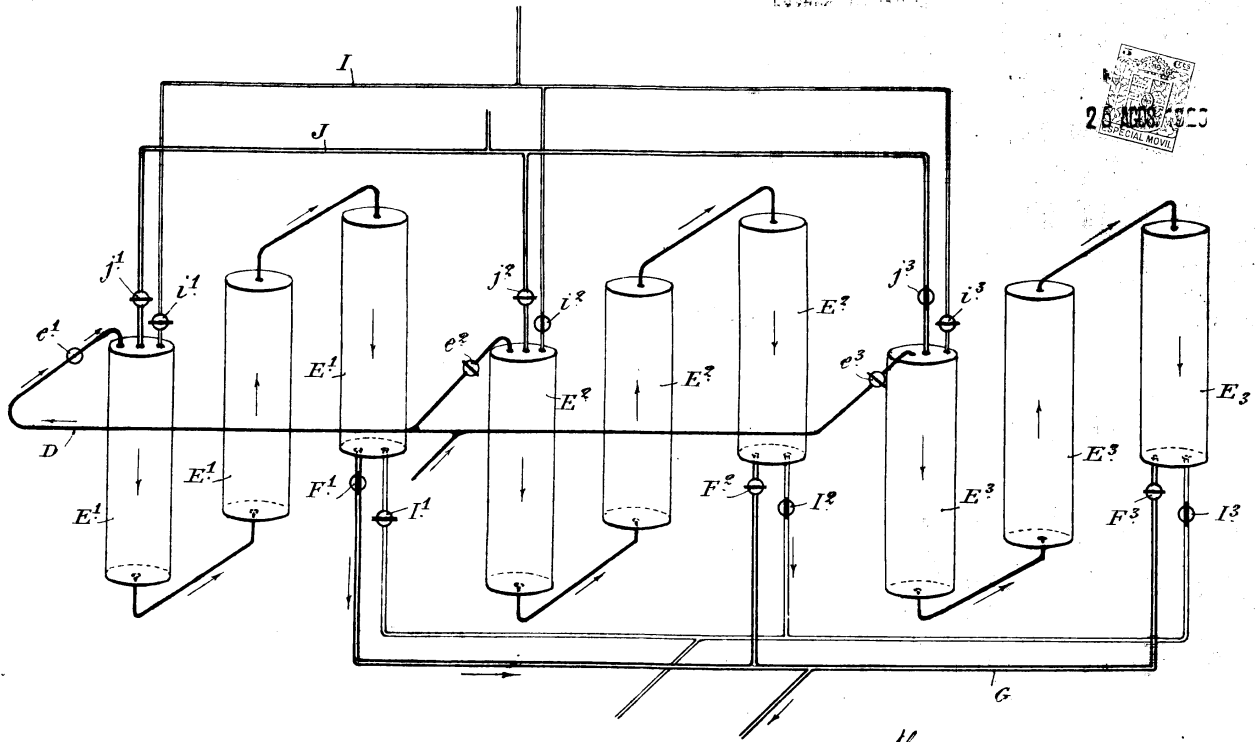
P.P.

Por Poder
de SANTOS L. CEBEZO

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read "Santos L. Cebazo".

Fig. 2.

ESPAÑA Y PLANO



26 JUN 1926
SPECIAL MAIL

Madrid, 25 de Agosto 1926.
FOR PLESE
SANTO 1926
[Signature]