

101541

22 FEB 1927



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

por "Mejoras en la refinación de hidro-
"carburos líquidos".

Anombre de:

THE SILICA GEL CORPORATION,

establecida en:

1100 Garrett Building, 239 Redwood
Street, Baltimore, Maryland,

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA.

El fin que con el presente invento se persigue es el de proporcionar un método, con su correspondiente aparato, para la refinación de los hidrocarburos líquidos, como por ejemplo, la gasolina, la querosina, el benzol, y otros.

Los hidrocarburos líquidos se refinan

121541

para cumplir con determinadas exigencias del comercio en cuanto a la proporción de azufre, el color, el olor, el contenido de ácidos, la dulzura, la corrosión, y las gomas.

Algunos hidrocarburos líquidos se pueden refinar hasta los puntos pretendidos, con una cantidad relativamente pequeña de un absorbente poroso, como la gelatina de sílice. Otros requieren una gran cantidad del absorbente poroso, como por ejemplo, una parte del absorbente por otra del hidrocarburo, para satisfacer esas necesidades, y aun hay otros hidrocarburos que si se tratan sólo con un absorbente como la gelatina de sílice no pueden satisfacer a todas las exigencias.



El principal objeto del invento es proporcionar un método para la refinación de los hidrocarburos líquidos, que satisfaga a todas esas y cada una de las necesidades usuales, lográndose ese resultado con una gran relación entre el hidrocarburo y el absorbente poroso que se emplee.

Algunos hidrocarburos líquidos, antes de la refinación, cumplen con una o más de las exigencias usuales. El tratamiento con arreglo al invento puede variar según los fines que se pretendan. Para el caso que nos ocupa se pueden dividir los tratamientos en cuatro clases, como sigue:

1. - Eliminar solamente el azufre elemental.
2. - Cumplir solamente con la prueba de adulteración (hacerlo puro).
3. - Cumplir con todas las exigencias, excepto la prueba de la goma.

101544

4. - Eliminar los constituyentes formadores de la goma de los hidrocarburos en alto grado de insaturación y cumplir con todas las demás exigencias.

El tratamiento de la primer clase mencionada, esto es, cuando se quiera eliminar solamente el azufre elemental, consiste en tratar el hidrocarburo líquido con un absorbente poroso sólido, como la gelatina de sílice, empleando una temperatura alta. La relación entre el hidrocarburo y el absorbente puede oscilar entre 25 y 100 partes del hidrocarburo por una parte del absorbente, dependiendo la relación exacta de la cantidad y de la clase del azufre.

Para las mencionadas clases segunda y tercera, esto es, para la prueba de la adulteración o para cumplir con cualquiera de las otras exigencias, excepto por lo que respecta a las gomas, el proceso consiste en tratar el hidrocarburo, utilizando una temperatura alta, con un absorbente poroso y sólido, como la gelatina de sílice impregnada con uno o más óxidos metálicos. La relación entre el hidrocarburo líquido y el absorbente puede ser la misma que para la primer clase.

Para la cuarta clase, es decir, para los hidrocarburos con alto grado de insaturación y que contengan constituyentes formadores de la goma, consiste el proceso en tratar el hidrocarburo, empleando una temperatura alta, con un absorbente poroso y sólido, como la gelatina de sílice, impregnado con un ácido, destilándose después el líquido tratado. Si se quiere se le puede agregar el ácido al líquido sin refinar en lugar de hacerlo al absorbente. En el caso



de que nos venimos ocupando, el ácido se le agrega al líquido sin refinar y la mezcla se trata, utilizando una temperatura alta, sólo con el absorbente (esto es, con el absorbente sin impregnar), siguiendo luego la destilación. Si se le agrega el ácido al absorbente, para los mejores resultados debe impregnarse también ese absorbente con uno o más óxidos metálicos. La relación entre el hidrocarburo y el absorbente poroso sólido debe ser aproximadamente la misma que para las demás clases.

Otros objetos y características de novedad irán apareciendo en la descripción que del invento pasamos a hacer con ayuda del adjunto dibujo, en el que designan:



La figura 1, una elevación diagramática de un aparato para llevar a la práctica el invento, y

La figura 2, una elevación seccional de uno de los coladores.

En dicho dibujo indica 10 una tolva contenedora del absorbente poroso y sólido, que conviene sea la gelatina de sílice, como la que produce The Silica Gel Corporation, de Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América del Norte. Esa gelatina se impregna o no con arreglo a la clase de hidrocarburo que se haya de tratar. Si se necesitase la gelatina impregnada, esa impregnación comprende uno o más óxidos metálicos, como con mayor amplitud veremos luego. El absorbente se saca del fondo de la tolva por cualquier medio conveniente, como por ejemplo, un transportador helicoidal 11, y se lleva a un agitador 12. Si el absorbente se ha de impregnar con

ácido además de los óxidos, ese ácido se puede introducir por 13 a modo de una pulverización. Cualquier ácido adecuado se puede emplear, como el ácido sulfúrico, y se introduce en una cantidad que no exceda poco más o menos de un 5 % del peso del absorbente seco, en caso de utilizarse un ácido con 62° Baumé. Ese ácido se consume durante el proceso y, por lo tanto, tiene que substituirse.

Además del absorbente, el agitador recibe suficiente hidrocarburo líquido del tubo 14 que sale de la bomba 15 del filtrado, de suerte que la mezcla va del agitador, por una de las válvulas 16 o 17, al colador 18 o 19. Aproximadamente unas tres partes del líquido por una parte del absorbente basta para ese fin. Cada uno de los coladores tiene un tamiz inferior 20 y otro superior 21, y una camisa de vapor 22 con una entrada 23 y una salida 24, de suerte que el contenido de ese colador se mantiene con una temperatura alta. La mezcla del absorbente y del líquido que acabamos de describir ocupa el espacio existente entre los dos tamices 20 y 21, y en ese espacio se disponen unos agitadores adecuados 25 establecidos en un árbol -25a- que gira por cualquier medio conveniente.

Después que un colador se haya cargado con el absorbente, el líquido que se haya de refinar se pasa por el mismo. A ese fin una bomba 26 saca el líquido que se haya de tratar de un tanque 27, y por medio de un tubo 28 lo lleva a un cambiador de calor 29 y luego pasa ese líquido por un calentador 30 en el que el mencionado líquido se calienta, pasando por último, por un tubo 31, al fondo o parte de



2

abajo de los filtros. Claro es que cuando una de las válvulas se encuentra abierta la otra se halla cerrada, de suerte que sólo un colador se puede utilizar cada vez. El líquido que se haya de refinar sube después por uno de los coladores, el 18 por ejemplo, donde entra en contacto con el absorbente y se refina. Se descarga continuamente por el tubo 34 en el cambiador de calor 29, donde algún calor del líquido refinado pasa a la parte sin refinar. De dicho cambiador de calor pasa el líquido refinado por un enfriador 35, y luego por el cubo 36 a uno de los tanques de aceite 37.



2

Aceite sin refinar se le suministra al colador hasta que de unas 25 a unas 100 partes del aceite por una parte del absorbente hayan pasado por el colador, dependiendo la cantidad de aceite que se puede tratar cada vez con el absorbente, de la cantidad y de la naturaleza de las impurezas. Después que esa cantidad de líquido sin refinar se haya tratado en un colador, la válvula 32 se cierra y la válvula 33 para el otro filtro se abre, de suerte que el aceite sin refinar se trata entonces en el otro filtro. En tanto que se va llevando a cabo el tratamiento en un colador, el absorbente del primer colador se descarga por el tubo 38 en un agitador 39, y de este agitador, por medio del tubo 40 en un filtro 41, que puede ser del tipo de vacío, designando 42 la bomba de vacío y 43 su tubo de descarga. Conviene que ese tubo haga la descarga en la caja del filtro, a fin de que regresen a éste cualesquiera vapores volátiles.

La aspiración de la bomba de vacío se conexas, por el tubo 44, con un colector de humedad

101541

45, que a su vez y por medio del tubo 46 se conecta con el receptor de vacío 47. En ese receptor el filtrado líquido del filtro pasa por el tubo 48. El filtrado que se acumula en el receptor 47 pasa por el tubo 49 a la bomba correspondiente 15 de que ya hemos hecho mención.

El absorbente separado por el filtro se lleva, por un transportador sin fin 50, a un activador primario 51 en el que se somete al calor de los gases calientes del horno 52. Los productos de la combustión de ese horno pasan a un conducto 53 donde existe un registro 54 que regula la proporción de los gases que pasan directamente al activador primario 51. Los gases que pasan por el activador secundario continúan por el conducto -53a- al activador primario, regulándose la cantidad de gases mediante un registro -54a- del conducto -53a-. El absorbente pasa del activador primario al activador secundario por un conducto -51a- y unos transportadores sin fin -51b- y -51c-. El activador secundario se mantiene con una temperatura mas alta que el primario. Esos activadores conviene que sean del tipo que tiene una serie de hogares superpuestos entre sí, existiendo unos brazos radiales que hacen un barrido por encima de cada hogar a fin de agitar y alimentar el absorbente que se está regenerando.

La circulación de los gases por los conductos es inducida por un ventilador 56. Del activador secundario 55 pasa el absorbente regenerado, utilizando, por ejemplo, un transportador sin fin 57, a un tubo 58 conectado con un separador de ciclón 59, donde el absorbente se separa del aire y se deposita



101541

en la tolva 10. El aire que se separa por ese separador de ciclón pasa por el tubo 60 a un colector de polvo 61, en el que se recogen cualesquiera partículas del absorbente que puedan ser arrastradas con el aire. El paso o circulación de la mezcla de aire y del absorbente en el tubo 58, el separador de ciclón, el tubo 60, y el separador de polvo 61, se efectúa por medio de un ventilador 62 establecido en el extremo de descarga del aire del separador de polvo.

Cualquier hidrocarburo líquido liberado del absorbente, en los activadores, puede pasar por el tubo 63 al condensador 64, donde se condensa y se lleva por un tubo 65 a un tanque 66 para el aceite recuperado.



22

Como ya hemos dicho el líquido que se haya de tratar conviene calentarlo antes de que pase al colador. En todo caso el líquido, cuando se esté tratando con el absorbente, se mantiene con una temperatura alta que oscile entre 250 o 300° Fahrenheit, preferiblemente la última. Eso se efectúa, como ya hemos expuesto, por medio de la camisa de vapor.

Para el tratamiento de hidrocarburos con alto grado de insaturación y que contengan constituyentes formadores de gomas, como la gasolina descompuesta y el benzol, el absorbente se impregna con un ácido, y si se quieren mejores resultados, con uno o más óxidos y un ácido, o bien se le agrega al ácido al hidrocarburo sin refinar y se utiliza un absorbente sin impregnar. Después que el líquido se haya tratado, empleando una temperatura alta, con el absorbente, como hemos descrito con referencia al aparato que

se ilustra, el aceite refinado se destila. Se observará que el producto cumple con todas las diversas exigencias antes mencionadas.

Para la impregnación de la materia absorbente se emplea un óxido metálico que tenga la propiedad de combinarse fácilmente con el azufre a fin de formar un compuesto que se pueda reducir por el calor como los óxidos de cobre, hierro, plomo, cinc, antimonio y plata. El absorbente preferido para llevar a cabo el invento es la gelatina de sílice, como la que produce The Silica Gel Corporation, de Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América del Norte, impregnada con óxido de cobre o con una combinación de óxido de hierro y óxido de cobre. La cantidad máxima del óxido que se emplea viene a ser aproximadamente un uno por ciento del peso del absorbente por cada óxido. Dicho de otro modo, si se emplea un óxido, se utiliza un máximo de un uno por ciento aproximadamente de ese óxido. Si se hace uso de dos óxidos, cada uno de ellos debe existir en la cantidad de un máximo que se aproxime a un uno por ciento.

Para ilustrar un método de impregnar la materia absorbente con un óxido, describiremos el proceso de la impregnación de la gelatina de sílice con óxido de cobre, aunque claro es que ese método se puede utilizar con otros metales que no sean el cobre y con otras materias absorbentes.

Una solución acuosa de cualquier sal de cobre soluble y que se descomponga con facilidad con preferencia nitrato de cobre de cualquier concentración que se desee, se mezcla íntimamente con la



gelatina. mediante mezcla directa, recurriendo a un pulverizador, o de cualquier otra manera conveniente. El nitrato de cobre se descompone fácilmente con el calor a una temperatura, de 200 a 300° Fahrenheit, para formar el nitrato básico insoluble y verde. Ese nitrato básico se descompone a su vez para formar óxido de cobre insoluble, con la liberación de vapor de agua y óxidos de nitrógeno. Esa formación del óxido de cobre es completa a los 1000° Fahrenheit, que es aproximadamente la temperatura mas alta que se emplea para la activación del absorbente. Si la gelatina se ha de impregnar con un óxido de uno o más de los otros metales mencionados, el modo de proceder es el mismo eligiéndose la sal que se descompone con la temperatura más baja.



Si se le agrega ácido al aceite que se esté refinando, se puede introducir por -26a- en el lado de la aspiración de la bomba 26 y en una cantidad que oscile entre un 0.1 % a un 0.5 %, al peso, del aceite que esté tratando, al utilizarse ácido sulfúrico de 62° Baumé. Se emplea cualquier ácido adecuado, dependiendo la cantidad de la concentración de ese ácido y de la clase de los constituyentes formadores de gomas que se encuentran en el aceite. Si el ácido se le agrega al aceite que se emplea la gelatina simple (sin impregnar), pero si el ácido se le agrega a la gelatina, entonces se recurre a la gelatina impregnada con uno o mas óxidos metálicos, para lograr los mejores resultados. El ácido, ya se encuentre en la gelatina, ya se le agregue directamente al hidrocarburo, reacciona con algunos de los constituyentes sin saturar del aceite para formar una goma la cual se deposita en la gelatina o absorbente. La

101541

goma que así se deposita en el absorbente obra catalíticamente, para polimerizar los constituyentes formadores de gomas que se encuentren en el aceite sin refinar. Las gomas que de esa suerte se forman se separan, por destilación, del aceite tratado.

El ácido se le puede agregar al aceite periódicamente en lugar de un modo continuo, teniendo lugar los periodos cuando menos una vez para cada cantidad de absorbente que se emplee en los coladores. Por ejemplo, si la cantidad de aceite que una carga del absorbente refine es de 100 %, el ácido se le puede agregar al primer 20%, formándose así unas gomas algunas de las cuales se depositan en el absorbente y obran catalíticamente, como ya hemos dicho, a fin de que se polimericen los constituyentes formadores de la goma del 80 % restante de aceite. El ácido puede ser sulfúrico y de cualquier concentración adecuada, por ejemplo, la de 62° Baumé, variando la cantidad de 0.1% a 0.5% con respecto al aceite, como ya hemos dicho.



Según hemos expuesto, la materia absorbente preferida es la gelatina de sílice. Se pueden utilizar la bauxita, la tierra de bataneros, la bentonita, el carbón, las arcillas absorbentes, y sus análogos, pero esas materias no resisten sin daño el calor de la activación. Por esa causa no se pueden utilizar una y otra vez y no son apropiadas para el uso comercial.

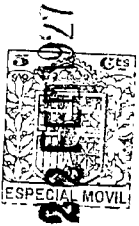
En lugar de la gelatina de sílice se pueden utilizar también otras gelatinas porosas y duras, como la túngstica, la alumínica, la estannica, y otras.

401541

El aparato descrito se emplea para la refinación de los hidrocarburos que tengan unos constituyentes formadores de gomas y que satisfagan a todas las exigencias del comercio. Si en el líquido que se haya de tratar no existiesen esos constituyentes formadores de gomas, el aparato se utiliza del mismo modo, excepción hecha de que no se le agrega ningún ácido al absorbente o al líquido sin refinar, y de que se omite la etapa de destilación final.

Si el principal objeto de la refinación es eliminar el azufre elemental, se puede emplear un absorbente sin impregnar, esto es, el absorbente, gelatina de sílice, por ejemplo, se emplea sin impregnarlo con óxidos o con ácido.

En todos los casos se efectúa el tratamiento del hidrocarburo con una temperatura alta.



- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTI años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento para la refinación de los hidrocarburos, particularmente los hidrocarburos líquidos, caracterizado por el hecho de que la materia prima se trata con unos absorbentes duros y muy porosos, particularmente la gelatina de sílice, con temperaturas altas, como por ejemplo, de 100 a 200° C.

2°. - Una realización del procedimiento reivindicado en el punto anterior, caracterizada por el hecho de que la materia prima se trata en presencia de pequeñas cantidades de ácido, particularmente ácido sulfúrico.

3°. - Una realización del procedimiento reivindicado en los puntos 1°. y 2°, caracterizada por el hecho de que el ácido se le agrega al absorbente antes de mezclarse con la materia prima.

4°. - Una realización del procedimiento reivindicado en los puntos 1°. y 2°, caracterizada por el hecho de que el ácido se le agrega a la materia prima antes de su mezcla con el absorbente.

5°. - Una realización del procedimiento reivindicado en los puntos 1°. a 4°, en la que el absorbente se carga con óxidos de metal.

6°. - Una realización del procedimiento reivindicado en el punto 5°, caracterizada por el hecho de que el absorbente se carga con los óxidos de los metales que tengan una gran afinidad para el azufre, y cuyos compuestos de azufre se pueden volver a convertir en los óxidos al calentarse.

7°. - Una realización del procedimiento reivindicado en los puntos 5°. o 6°, caracterizada por el hecho de que el absorbente se carga con óxido de cobre o de hierro.

8°. - Una realización del procedimiento reivindicado en los puntos 5°. a 7°, caracterizada por el hecho de que la proporción de óxido del absorbente, al utilizarse un óxido, no excede de un 1 % aproximadamente, mientras que cuando se emplean diversos óxidos no se hace uso más que de un 1 %, poco más o menos, de cada uno de ellos, en relación con el



104541

peso del absorbente.

9°. - Una realización del procedimiento reivindicado en el punto 3°, caracterizada por el hecho de que la adición al absorbente no pase del 5 % del peso del absorbente seco.

10°. - Una realización del procedimiento reivindicado en los puntos 2°. a 9°, inclusive, caracterizada por el hecho de que el producto refinado se destila al final.

11°. - El empleo del procedimiento reivindicado en los puntos precedentes, para los hidrocarburos que contengan sustancias que formen resinas o gomas, o unas y otras, caracterizado por el hecho de que la materia bruta se trata, en presencia de ácidos, con el absorbente, cargada de óxidos si preciso fuese, y destilada, en tanto que el citado absorbente, con las resinas o gomas depositadas en él, se emplea como un producto de condensación catalítica, para polimerizar las sustancias que formen las resinas y las gomas destinadas a nuevas cantidades de materia prima.

12°. - Una realización del procedimiento reivindicado en los puntos anteriores, a modo de una operación continua, caracterizada por el hecho de que una mezcla flúida del absorbente, cargado si preciso fuese, se hace primero con una materia prima, o con el producto refinado, y se pasa a dos receptáculos tratadores, de funcionamiento alternativo, por los que la materia prima pasa de un modo continuo, y luego después de eliminarse uno de los receptáculos, se subdivide en sustancia líquida y sólida, tras lo cual, mediante activación por el calor, vuelve al receptá-



2

104541

culo o al mezclador situado frente a él, en tanto que el líquido recuperado se recoge y se vuelve a utilizar.

13°. - Mejoras en la refinación de hidrocarburos líquidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid 22 de Febrero de 1927.

P. A.

Alberto de Elzaburu
Per Peder





29

101541

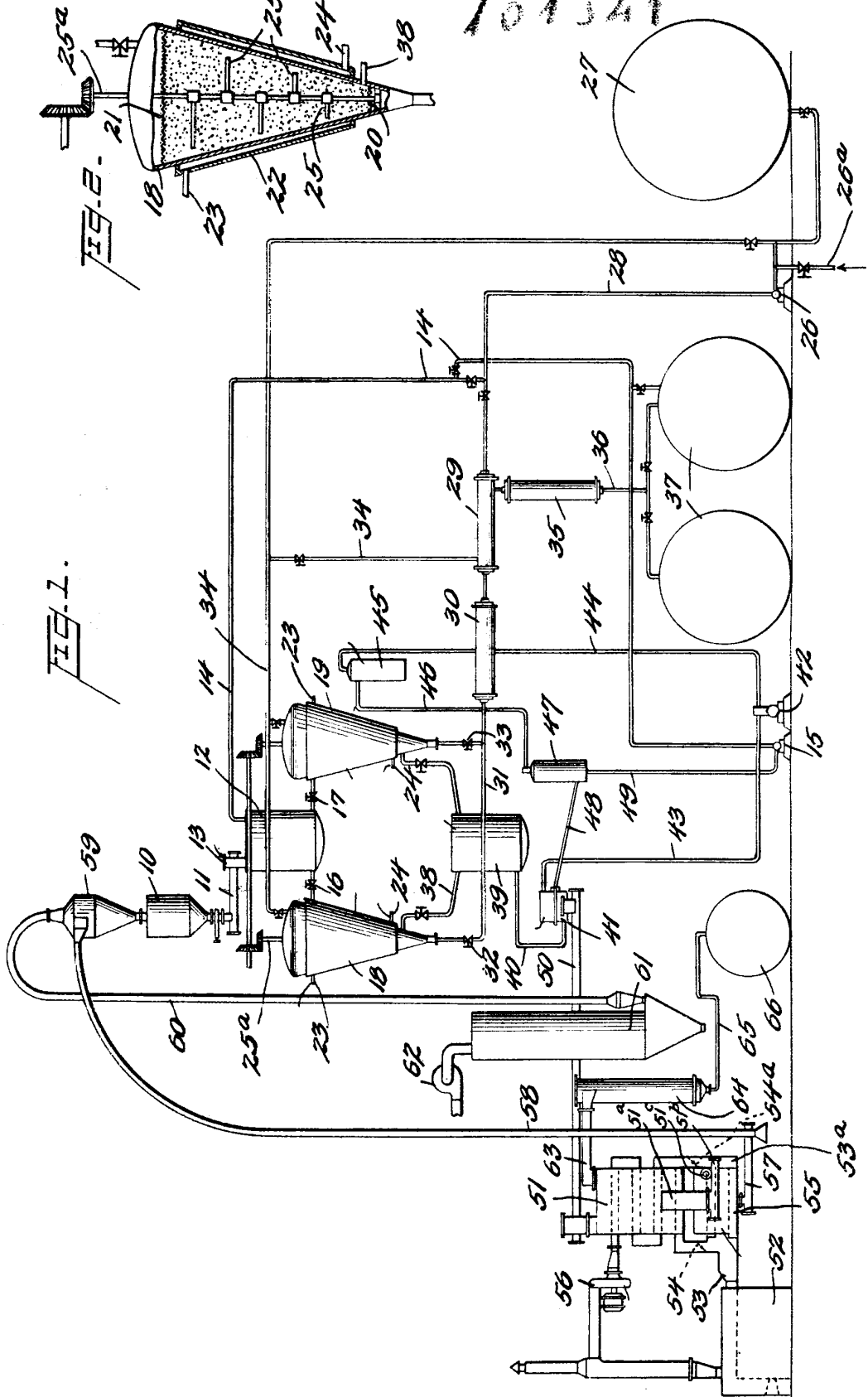


FIG. 1.

FIG. 2.

P.A.

Patent Office

For Use

W. A. ...