



1940

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE Años

por: Perfeccionamientos en los procedimientos de producción sintética de carburantes, de cracking y de hidrogenación de los hidrocarburos pesados.

A nombre de: Jean MERCIER.

Establecida en: 15, Rue d'Astorg, PARIS, Francia.

El presente invento tiene por objeto un perfeccionamiento en el método de producción sintética de los hidrocarburos, perfeccionamiento que se caracteriza muy especialmente por el hecho de que consiste en calentar primeramente una mezcla de óxido de carbono y de hidrógeno en presencia de catalizadores y a la temperatura de 500°C proxímanamente, después en someter estos gases a una expansión y a un enfriamiento simultáneos, bruscos o íntensivos, de manera que baje sin transición su temperatura hasta una temperatura que oscile entre 180° y 300° C y nuevamente en presencia de catalizadores.

Eventualmente, la mezcla inicial puede llevar también vapor de agua, lo cual, a la temperatura de 500° dará origen a hidrógeno nascente cuya presencia activa a la síntesis de los hidrocarburos en el curso de la operación.

Con arreglo a otro perfeccionamiento, este procedimiento se combina con un ciclo de cracking o de despolimerización por medio de pirogenación o por cualquier otro procedimiento físico o mecánico, de los hidrocarburos producidos, y eventualmente de otros hidrocarburos pesados, introducidos en el ciclo.

De la descripción siguiente resultarán otros perfeccionamientos.

En el dibujo que se acompaña y que se da únicamente a título de ejemplo, la Fig. 1 es un esquema del procedimiento sintético de los hidrocarburos, perfeccionado con arreglo al invento. La Fig. 2 es un esquema que muestra la combinación de dicho procedimiento de síntesis con un ciclo de cracking.

Con arreglo al ejemplo considerado, la mezcla





de óxido de carbono y de hidrógeno, procedente, por ejemplo de un depósito u origen del gas de agua, es enviada a la retorta 1 donde tiene lugar la síntesis de los hidrocarburos. Esta retorta mantenida a la temperatura de 500° próximamente, contiene los catalizadores apropiados. Estos catalizadores pueden muy bien ser los mismos que se utilizar en los procedimientos de cracking de los hidrocarburos. Se podrán elegir, particularmente, como catalizador, los metales del grupo del hierro (hierro, níquel, o cobalto), en escamillas, en virutas o en polvo, que pueden ser dispuestos sobre soportes refractarios constituidos por óxidos tales como la alumina, la cal, la magnesia, etc... Asimismo, determinados sulfuros tales como los de hierro, molibdeno, tungsteno, etc... son muy convenientes como catalizadores

Los hidrocarburos formados, en vez de ser enfriados lentamente, son, después de purificados en 2, expansionados bruscamente en el desfleador 3. Tiene este desfleador una extensa superficie térmica, de manera que puedan los hidrocarburos ser así enfriados todo lo mas bruscamente posible a una temperatura comprendida entre 180° y 300° C.

A continuación del desfleador 3 viene una columna 4 que contiene un catalizador apropiado tal como metales en estado de división. La capacidad o volumen total del desfleador 3 y de la columna 4 deberá ser suficiente para dejar que permanezcan durante cierto tiempo los hidrocarburos y los gases que no hayan sido estabilizados y removidos por completo por efecto de la desfleación brusca.

Convenirá introducir en 3 y 4 y en 5, por ejem-

plo, hidrógeno. Sabido es, en efecto, que las temperaturas comprendidas entre 180° y 300°, favorecer muchísimo una hidrogenación esmerada de los hidrocarburos inestables, resultando de ello una mejora en el rendimiento y en la calidad del carburante producido.

Las presiones débiles estimulan la formación de hidrocarburos sintéticos análogos a la esencia, y por el contrario las altas presiones favorecen la formación de hidróxido de carbono. La presencia de metales en estado de división u otros catalizadores acelera la velocidad de las reacciones.

El carburante así producido es enviado al condensador 6 del cual pasa al dispositivo 7, siendo recogida en 8 la esencia condensada. Los gases no condensados y saturados de esencia atraviesan de abajo arriba la columna de plastillos 9 desde la cual van a parar por el tubo 10 a la cámara 11 donde abandonan la gasolina y la esencia, saliendo de esta cámara por el tubo 12 los gases permanentes.

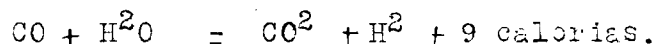
En cuanto a los hidrocarburos pesados y líquidos que salen del ciclo, pueden ser introducidos de nuevo en él por la tubería 13, gracias a la bomba 14, pasando, por ejemplo por el serpentín de calentamiento 15 y por el ciclón vaporizador 16.

Los hidrocarburos pesados introducidos de este modo nuevamente en el ciclo pasan en la retorta 1 por el fenómeno del cracking, por pirogenación. La temperatura de la retorta que de/está a 500° próxima ente, y los catalizadores que encierra y de los cuales hemos hablado anteriormente, favorecen este proceso del cracking.

Si, a la mezcla gaseosa inicial se añade vapor



de agua, se producirá la reacción secundaria siguiente:



El hidrógeno naciente así obtenido favorece la producción de hidrocarburos ligeros análogos a la esencia y aumenta así el rendimiento de la operación.

Además, la presencia de este hidrógeno naciente ofrece otra ventaja considerable.

En efecto, sabido es también que en todos los procedimientos de cracking de los hidrocarburos pesados, se produce al propio tiempo que esencia, la formación de los residuos siguientes: carbono o hidrocarburos muy pesados, hidrocarburos ligeros inestables coloreados y que despiden mal olor, o hidrocarburos gaseosos ricos en hidrógeno.

Para contrarrestar el depósito de carbón y la formación de productos líquidos inestables, hay necesidad de llevar a cabo el cracking en presencia de hidrógeno.

El invento consiste también en combinar el procedimiento de síntesis anteriormente expuesto, partiendo de una mezcla de óxido de carbono, de hidrógeno y de vapor de agua, con un procedimiento cualquiera de cracking de los hidrocarburos pesados, lo cual permite, no tan sólo formar simultáneamente hidrocarburos ligeros por síntesis y por cracking sino también mejorar considerablemente el rendimiento de la operación del cracking por la acción sumamente activa del hidrógeno naciente sobre los hidrocarburos en período de transformación molecular.

Observáse, asimismo, que la reacción que produce el hidrógeno naciente es ligeramente exotérmica, según queda indicado, lo cual es una circunstancia favorable; además, esta reacción se efectúa fácilmente a las temperaturas cercanas a las del cracking por pirogenación,



sobre todo en presencia de catalizadores que pueden ser los mismos que se emplean para el cracking y para la síntesis de los hidrocarburos.

Bastará, pues, prácticamente, con introducir en la retorta de una instalación de fabricación sintética de los hidrocarburos, o para producir el cracking por pirogenación, o ambas cosas combinadas, una mezcla de hidrógeno, de vapor de agua y de óxido de carbono en proporciones convenientes para lograr el resultado que se busca. Los gases, producidos así en presencia de los hidrocarburos en período ^{de} cracking, se combinan con estos para dar origen a un carburante ligeramente oxidado y creando un medio muy ligeramente; el depósito de carbono que habitualmente ensucia los aparatos de cracking queda sumamente reducido y de ahí la posibilidad de una marcha continua y de larga duración, cosa que de otra suerte sería imposible. Además, el inventor ha establecido que el óxido de carbono aumenta la actividad de los catalizadores prolongando su duración, mas particularmente en el caso de los catalizadores del grupo del hierro.



Los metales divididos u otros catalizadores que aceleran el cracking, pueden desde luego ser utilizados sin temor a verlos rápidamente envueltos por un depósito de carbono que destruya su actividad.

Conviene advertir que los mejores catalizadores son aquellos que, solos o mezclados, favorecen simultáneamente la formación de hidrógeno nascente, el desdoblamiento molecular de los hidrocarburos, y la hidrogenación moderada que permite evitar la formación de gases permanentes. Se podrán elegir los anteriormente citados con

relación a la síntesis de los hidrocarburos.

Como quiera que la reacción precitada del óxido de carbono sobre el vapor de agua, tiene lugar sin variación de volumen, lo mismo se produce en un procedimiento de cracking de fase líquida que en un procedimiento con fase de vapor. Por el contrario, la hidrogenación es favorecida por la presión.

En la Fig. 2 vá representada una instalación que permite realizar un ciclo de cracking, perfeccionado con arreglo al invento, y combinado con el ciclo de síntesis de los hidrocarburos representado en la Fig. 1.



Con arreglo a este ejemplo de ejecución, el aceite fresco formado por hidrocarburos pesados, que llega a 17, es conducido por el tubo 18 a la columna de platillos 9 donde se produce el desgasolizado. Después, yendo a parar desde esta columna y por el conducto 19 a un clasificador desulfurante 20 de metales como el hierro y el cobre. Por la canalización general 13 el aceite llega al mezclador 21, desde el cual la bomba 14 lo envía al serpentín calentador 15. Los productos que han quedado en estado líquido son extraídos por el ciclón aspirador 16, y los vapores llegan a la salida del ciclón que hay al pié de la retorta 1. La hidrogenación por medio del hidrógeno nascente se podrá iniciar en el serpentín 15 para que prosiga en la retorta de cracking 1. Los productos resultantes del cracking y de la hidrogenación salen por la parte alta de la retorta y atraviesan la cámara de purificación 2 para absorber el anhídrido carbónico. Sin embargo, esta cámara depuradora puede ser suprimida.

Seguida erte se procede, como antes queda indi-

cado; a la deflación con descenso brusco de temperatura en las cámaras 3 y 4.

La marcha del carburante ligeramente oxidado es la misma a la salida de dichas cámaras, que la indicada anteriormente; no obstante, el carburante recorre de abajo arriba el clasificador 20 dentro del cual recambia el aceite inicial.

La instalación precedente se completa por un ciclo de producción del óxido de carbono empleado.

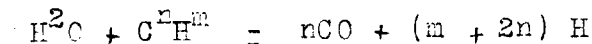
Con arreglo al ejemplo de ejecución representado, el óxido de carbono, es producido por la reacción, a alta temperatura, (800 a 1100°) de vapor de agua en exceso sobre los residuos o sobre una parte de los residuos sólidos, líquidos o gaseosos del cracking o de la síntesis de los hidrocarburos.

A este efecto estos residuos que provienen bien sea del ciclón 16 o de la retorta 1, se reúnen o recogen en dos capacidades 23 y 24. Un grifo o llave de paso 26 permite enviar dichos residuos al conducto 12 que vá unido a la cámara donde dejan la esencia, cámara que vá indicada en 11 y por la cual llegan los gases permanentes de que se ha hablado antes. El exceso de estos gases puede ser evacuado del ciclo por el conducto 22. Un purificador 27 intercalado en la tubería 12 permite que los gases permanentes eliminen su anhídrido carbónico, por estar estos gases destinados a entrar de nuevo en el circuito en el curso de la formación del óxido de carbono. Esta formación se efectúa en la cámara 28 a la cual llegan los residuos del cracking, los gases permanentes, el vapor de agua introducido en 29, en el circuito, y, si llega el caso, el oxígeno



que se introduce en 30.

La reacción que se produce a la temperatura indicada es la siguiente:



reacción que corresponderá a la producción de una determinada cantidad de hidrógeno que será utilizada para la formación de hidrocarburos por síntesis.

La mezcla gaseosa resultante de esta reacción, llena la canalización 31, en la cual se introduce por 32 un suplemento de vapor de agua de tal suerte que resulte una mezcla $H^2O + CO + H$ que puede ser introducida a voluntad por los tubos 33, 34 y 35 respectivamente a la entrada del serpentín calentador 15 de la retorta 1 o del desflador 3, y al ser posible antes de su enfriamiento con el fin de utilizar el calor almacenado por la mezcla para elevar a la temperatura requerida los elementos contenidos en la retorta 1.



1928

Como es natural el invento no se limita en modo alguno a este método de producción del óxido de carbono ;

Este último puede ser producido igualmente por la combustión incompleta de una parte de los residuos del cracking a alta temperatura en presencia o no, de vapor de agua.

Siempre y cuando se requiera que se asegure una combustión local a muy alta temperatura, se puede producir el óxido de carbono en la retorta misma de cracking 1, introduciendo por el tubo 36 pequeñas cantidades de oxígeno y hasta de aire a una temperatura suficientemente elevada, sobre materiales refractarios porosos 37. Esta combustión de superficie a muy alta temperatura es

simamente conveniente.

Las calorías a suministrar por calentamiento exterior a la retorta para efectuar el cracking, serán determinadas de las aportadas por los gases y el vapor de agua, o producidas por la combustión local y las diversas reacciones exotérmicas anteriormente consideradas.

Como es natural el invento no se limita en modo alguno a las formas de ejecución representadas y descritas, puesto que sólo han sido elegidas a título de ejemplo.

En particular, el invento comprende también el caso en que el ciclo de cracking se compone únicamente de una fase de pirogenación de hidrocarburos pesados, seguida de un enfriamiento o desfleación cualquiera. En este caso, el invento consiste en efectuar dicha fase de pirogenación en presencia de una mezcla de óxido de carbono y de vapor de agua, dando origen a hidrógeno nascente en las mismas condiciones antes indicadas.



N O T A .

Esta solicitud, que corresponde a la patente presentada en Bélgica el 2 de Junio 1928, bajo el número 277611, se acoge a los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.

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

1.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros, caracterizado por el hecho de que consiste en calentar primeramente una mezcla de óxido de carbono y de hidrógeno, en presencia de catalizadores y a

la temperatura de 500° C y luego en su letar estos gases a una expansión y un enfriamiento simultáneos, bruscos o intensivos de manera que baje sin transición su temperatura hasta una temperatura comprendida entre 180° y 300°, y nuevamente en presencia de catalizadores.

2.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros con arreglo a la reivindicación 1°, caracterizado por el hecho de que la mezcla gaseosa inicial contiene también vapor de agua, con el fin de producir hidrógeno nascente.

3.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros, con arreglo a la reivindicación 2°; caracterizado por el hecho de que los hidrocarburos pesados así producidos están sometidos al mismo ciclo de operaciones que la mezcla gaseosa inicial.

4.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros con arreglo a la reivindicación 2° o 3°, caracterizado por el hecho de que la operación de la síntesis se combina con un ciclo de cracking de hidrocarburos pesados siendo introducida en la retorta del cracking la mezcla gaseosa de hidrógeno, de óxido de carbono y de vapor de agua.

5.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros con arreglo a la reivindicación 4°, caracterizado por el hecho de que se introduce una mezcla de óxido de carbono y de hidrógeno complementario, después o durante el enfriamiento brusco entre 180° y 300° de los vapores del cracking a fin de evitar la estabilización de estos vapores antes de la hidrogenación.

6.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros, con arreglo a la reivindicación 4°, caracterizado por el hecho de que la operación



tiene lugar en presencia de catalizadores, estimulando, a la vez, síntesis de los hidrocarburos, las reacciones de cracking, de producción de hidrógeno nascente y de hidrogenación/ los catalizadores empleados perteneciendo de preferencia, a metales del grupo del hierro,

7.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros con arreglo a una de las reivindicaciones 4° a la 6°, caracterizado por el hecho de que el óxido de carbono es producido, bien sea por medio de gas pobre o de gas de agua purificado, bien por la acción de vapor de agua a alta temperatura sobre los residuos de cracking o bien por la oxidación llevada a cabo en la retorta de cracking de una parte de los hidrocarburos.



8.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros, con arreglo a la reivindicación 1° o 4°, caracterizado por el hecho de que la fase de enfriamiento y de expansión es efectuada en una cámara de capacidad relativamente grande que permite a los gases y vapores permanecer en ella durante cierto tiempo.

9.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros, caracterizado por el hecho de que se efectúa el calentamiento de hidrocarburos pesados hasta la temperatura ^{de} 500° C próximamente en presencia de una mezcla de óxido de carbono y de vapor de agua.

10.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros, con arreglo a la reivindicación 3° o 4°, caracterizado por el hecho de que los hidrocarburos pesados son calentados separadamente antes de ser introducidos en la retorta de cracking.

11.- Procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros, con arreglo a la reivindicación

3°, 4° o 9°, caracterizado por el hecho de que a lo menos uno de los elementos, óxido de carbono, hidrógeno y vapor se introducido a muy elevada temperatura en la retorta de calentamiento de la mezcla inicial.

12.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros; tal y como queda substancialmente descrito.

13. - Perfeccionamiento en los procedimientos de producción sintética de carburantes, de cracking y de hidrogenación de los hidrocarburos pesados .

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 doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 1°. de Junio de 1929.

P. A.



E. U. Navarra



Fig. 1

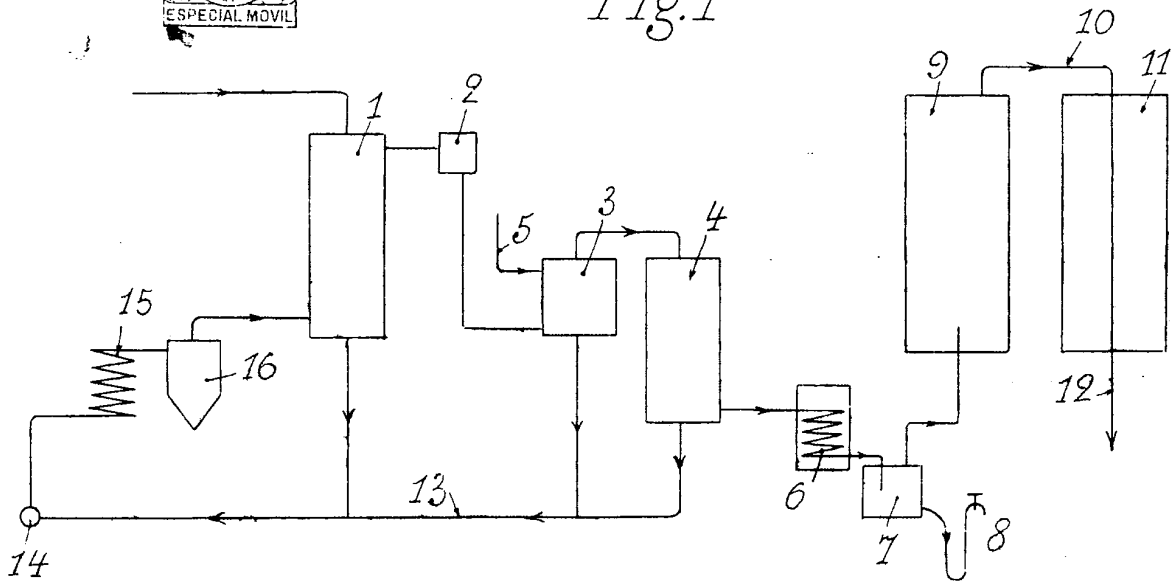
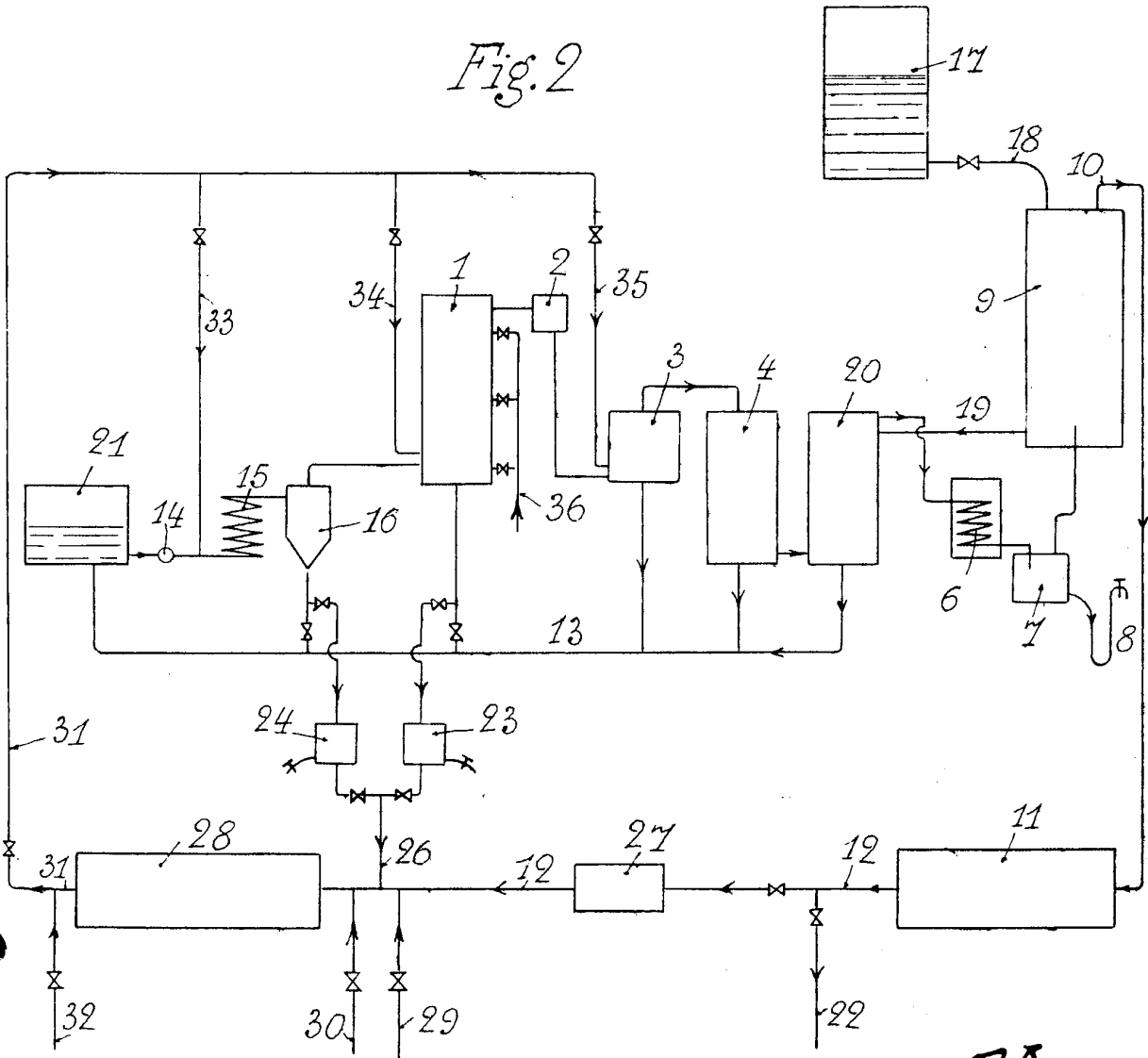


Fig. 2



P.A.

[Handwritten signature]