



CLARKE, MODET Y CIA

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

solicitar una PATENTE de INVENCION, por VEINTE años en ESPAÑA, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE BENCINAS ANTIDETONANTES E HIDROCARBURCS AROMATICOS", a favor de la Sociedad rumana "SARMIZA" SOCIETATE ANONIMA DE PETROL, I.G. residente en Bratianu 22, Bucarest (Rumania).

====oo00oo====

Esta invención tiene como fin principal la realización de condiciones óptimas bajo las cuales, una mezcla

de hidrocarburos líquidos de base parafínica con cierta cantidad variable de hidrocarburos oleíficos, naftónicos y aromáticos y de punto de ebullición elevado, se somete a un
5 tratamiento formado de cuatro pasos bien diferentes y separados, bajo temperaturas crecientes, en cuyo caso el resultado es: conversión del producto en otro nuevo que contiene cantidad mayor de hidrocarburos aromáticos.

10 La conversión de hidrocarburos de alto punto de ebullición, como ser el petróleo de alumbrado (kerosene) o el petróleo volatilizable (gas oil), en hidrocarburos que hierven con facilidad, así como la conversión de hidrocarburos pesados en hidrocarburos aromáticos, son procedimientos
15 bien conocidos por sí mismos, del mismo modo que lo es el tratamiento bajo altas temperaturas, con o sin presión y en presencia o no de agentes catalizadores con paso de la materia de comienzo por el aparato varias veces o no, o aún empleando agua o vapor como agentes de acarreo o como reagentes. Con todos éstos bien conocidos procedimientos y debajo condiciones muy diferentes de trabajo, los resultados
obtenidos han sido, sin embargo, poco satisfactorios, ya sea en lo tocante al rendimiento o a la economía del método en cuestión, o bien en lo que atañe a la calidad o facilidad de venta de los productos obtenidos.
25



CLARKE, MODET Y CIA

El invento del cual se habla aquí proporciona un procedimiento nuevo fundado sobre investigaciones prácticas y científicas muy detalladas, para convertir mezclas de hidrocarburos de base parafínica, como por ejemplo los
30 productos mayores de la destilación fraccionaria del petró-

leo que hierven entre 150 y 350° C., así como los petróleos naturales y artificiales, en un nuevo producto que llegaría a ser un combustible satisfactorio para los motores de combustión interna que exigen combustibles antidetonantes cuyo índice de octano es muy elevado. El nuevo producto podrá ser usado también como bencina de mezcla y como materia de comienzo (o de inducción) para la extracción de los hidrocarburos aromáticos allí presentes (como ser benceno, tolueno, xileno y otros más) en su estado puro.

La idea principal del nuevo procedimiento se basa sobre la conversión de hidrocarburos parafínicos superiores en hidrocarburos aromáticos con un rendimiento máximo, jamás obtenido hasta ahora con ningún otro método.

Basándose sobre el principio de dividir la operación en reacciones intermediarias estables que se suceden en pasos bien definidos a la par que la conversión de los hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos aromáticos, principio que constituye la novedad de la invención, se ideó el siguiente modo de funcionamiento que va caracterizado por cuatro pasos bien distintos y separados, a saber:-

Primer paso: vaporización completa.

Segundo paso: conversión de los hidrocarburos parafínicos en olefinas y parafinas gaseosas.

Tercer paso: vuelta de la transformación de las olefinas del segundo paso en olefinas cíclicas.

Cuarto paso: deshidrogenación de las olefinas cíclicas producidas en el tercer paso en hidrocarburos aromáticos.



CLARKE, MODET Y C.

55

60

A cada conversión principal mencionada, corresponde temperaturas y tiempos de contacto diferentes y bien caracterizados.

65 Según la invención, cada paso del nuevo procedimiento se lleva a cabo en cámaras de calefacción separadas, pudiéndose controlar y conducir éstos del modo que se describe en lo que sigue. De éste modo, cada reacción intermedia se efectúa debajo condiciones incomparables, lo que tiene como efecto de llegar al máximo de rendimiento para cada
70 producto intermedio y como finalidad al máximo de rendimiento en el producto final.

7 En el primer paso, la materia de comienzo es enteramente vaporizada y con eso activada al máximo para el procedimiento del segundo paso que sigue. En éste último
75 paso, se forma la materia de comienzo del tercer paso, el cual a su vuelta produce la materia de tratamiento para el cuarto paso. Esta serie y continuidad favorece la formación de los compuestos en cada paso y los mantiene en estado activo de modo contínuo y permanente; las reacciones intermedias pueden llegar a estorbarse mutuamente las unas a las
80 otras, pero sin embargo, es posible controlar cada paso por medio de análisis apropiados y asegurar así un desarrollo satisfactorio de los pasos en lo que toca al resultado y al producto final que se tiene en vista.

85 Las diferencias de temperatura propias y características del procedimiento, según el invento, son:-

1er Paso: hasta 360° C.

2º Paso: entre unos 500 y 520° C.

3er Paso: entre unos 600 y 620° C.

90 4º Paso: entre unos 720 y 740° C.



CLARKE MODET Y

Naturalmente, en caso del tratamiento de un producto fraccionario del petróleo con base parafínica o de un petróleo natural o artificial, además de los hidrocarburos parafínicos que predominan, éstos contienen cierto porcentaje de hidrocarburos naftónicos superiores, de hidrocarburos aromáticos superiores y de hidrocarburos oleíficos, los cuales tienen por efecto de provocar en cada paso, además de las reacciones principales ya mencionadas, una serie de otras reacciones auxiliares, como por ejemplo en el segundo paso, la descomposición de las oleifinas con C^7 y C^8 , fenómenos de isomerización de las oleifinas, partición en dos de las cadenas laterales de hidrocarburos naftónicos y aromáticos-derivados, en el tercer paso enlace de los radicales libres y fenómenos de deshidrogenación de los hidrocarburos naftónicos y en el cuarto paso descomposiciones sin dificultad de los naftenos en parafinas y olefinas inferiores y formación de hidrocarburos policíclicos de peso molecular elevado, así como deshidrogenización de los naftenos. Es necesario, sin embargo, de no considerar a éstas reacciones secundarias relacionadas a las materias de comienzo o de inducción, como características de los pasos que forman el procedimiento, de acuerdo con la invención.

Los diferentes pasos se caracterizan por los elementos siguientes: reacción principal, diferencia de temperatura y duración de contacto, de acuerdo con el plan siguiente:-

1er Paso: vaporización completa.

Temperatura hasta unos $360^{\circ} C$.



CLARKE, MODET Y C.º

2º Paso: Temperatura más o menos 500 a 520º C.

120

Reacción principal: conversión casi completa de los hidrocarburos parafínicos líquidos a las temperaturas normales y bajo las presiones normales, en hidrocarburos gaseosos, oleíficos y parafínicos.

125

Duración de contacto: hasta la conversión entera, prácticamente hablando, de los hidrocarburos parafínicos líquidos bajo presión y temperatura normales.

130

3er Paso: Temperatura de unos 600 a 620º C.

Reacción principal: Obtención de olefinas cíclicas por compleción del círculo desde las olefinas del segundo paso.

135

Duración de contacto: hasta la conversión máxima prácticamente posible (80 a 90 %) de las olefinas cíclicas.

4º Paso: Temperatura más o menos de 720 a 740º C.

Reacción principal: deshidrogenización de las olefinas cíclicas del tercer paso en hidrocarburos aromáticos.

Duración de contacto: hasta que se obtenga el máximo rendimiento de hidrocarburos aromáticos.



145

Por lo que se ha dicho en lo que antecede, se deducirá claramente que el procedimiento que hace el objeto de éste invento se basa sobre un método térmico efectuado sin emplear presión o agentes catalizadores ni tampoco con la presencia de reagentes extraños a las reacciones y se podrá comprender que, por éste procedimiento, una polimerización selectiva se lleva a cabo. Esta polimerización es el resultado de las conversiones distribuídas sobre los diversos pasos, lo que tiene como efecto de generar productos intermediarios estables, debido a la conversión de hidrocarburos parafínicos superiores en hidrocarburos aromáticos.

155

Con el fin de demostrar el procedimiento objeto de la invención con mayor claridad, damos a continuación un ejemplo para el cual se deberá uno referir al croquis adjunto.

160 La materia de comienzo (petróleo de alumbrado o algo de similar) corre desde el depósito R que lleva el grifo marcado 1, por intermedio de una tubería apropiada, hasta el serpentín de vaporización A, que se halla en la parte superior del hogar necesario. Desde el serpentín A, los vapores se dirigen, por el caño aislado "a", hacia el serpentín de reacción marcado B, dispuesto en la parte inferior del mismo hogar, que se halla calentado hasta unos 500 o 520° C.



170 La cantidad que corre por segundo, puede ser regulada por intermedio del grifo "r1" que se encuentra sobre una escala dividida según el volúmen, mientras que la duración de contacto puede ser también controlada al mismo tiempo. En la extremidad del serpentín B hay otro grifo marcado "r2" y provisto de un pirómetro.

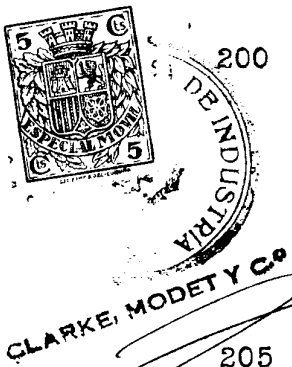
CLARKE, MOSEY & CO

175 Los productos que se desprenden de la descomposición que ha tenido lugar aquí, pasan del serpentín B por entre un caño marcado b, y se dirigen a un sistema de caños C dispuestos paralelamente en la parte inferior de otro hogar marcado II. Este sistema de caños, va ensamblado según lo muestra la figura 2 de los croquis adjuntos y está calóricamente aislado (z) y calentado hasta unos 600 o 620° C. El grifo r2 sirve para tomar las muestras necesarias al análisis de los productos del serpentín B y así poder controlar continuamente la marcha de la producción. Un serpen-

180

185 tén 5 enfriado por hielo, va unido al grifo r_2 por medio de un tubo de un cuarto de pulgada y también a un separador de gas G_2 . El condensado se separa por medio del aparato n y los gases quedan aprisionados en un depósito de gas por medio de m . Es posible de asegurarse del contenido de olefinas,
190 analizando el líquido y los gases, lo que demuestra el funcionamiento favorable del segundo paso. El sistema de calefacción (del tercer paso, en la parte inferior del hogar II) lleva en su extremidad de salida un grifo r_3 para sacar las muestras de análisis y además un pirómetro. El grifo r_3
195 va unido, como dicho más arriba, a un serpentín 6 enfriado por hielo, el cual a su vez, se halla conectado a un separador de gas G_3 para las muestras de gas y de condensado. El condensado se separa por medio de n y se sacan los gases por m_1 .

La mezcla de reacción pasa desde el sistema de calefacción C por entre el tubo c hasta el sistema de tubos de calefacción D, construido del mismo modo que el sistema de tubos C y provisto además de pirómetro y manómetro. Los productos pasan por el caño d hacia el separador E, desde donde, el producto de naturaleza asfáltica que aquí se separa, puede ser sacado por un grifo apropiado r_4 . La mezcla pasa por el caño e y penetra en el serpentín refrigerante F, mientras que el producto refrigerante es conducido por medio de un tubo hacia el separador de gas (G_1). El polimerizado se quita por medio del grifo r_5 , mientras los gases llegan a un segundo refrigerador H pasando por el



210

caño f. Una fracción líquida se condensa en I y sacada de allí por intermedio del grifo r₆. Los gases enfriados, desde los cuales se ha condensado el polimerizado, pasan por un
215 caño apropiado hacia un absorbedor J. El petróleo volatilizable de absorción es aspirado por medio de una bomba y penetra en la parte superior del absorbedor J, de modo que los gases en todo su recorrido a través del absorbedor, se encuentran con una lluvia de petróleo volatilizable (o gasolina).
220 Este petróleo volatilizable sale por el grifo r₇ y se le somete a la destilación, con lo cual se obtiene una gasolina rica en hidrocarburos aromáticos. Por medio de éste aparato es posible obtener 100 litros de petróleo de alumbrado (kerosene) en 24 horas.

225 La calefacción del hogar I se efectúa por medio de un pico de gas (S₃), cuyas dimensiones son tales que, todo el lugar en la parte inferior en donde se halla el serpentín B, va calentado más o menos a 500/520° C., mientras que la parte superior, que contiene el serpentín de vaporización A, se halla calentada a 360° C. Los hogares II y III van calentados separadamente por intermedio de dos inyectores de petróleo bruto S₁ y S₂.

235 El tamaño de los serpentines de calefacción B, C y D, ha sido calculado de modo tal que sea proporcional a la descarga de 4 litros por hora y también a los rendimientos de conversión controlables en B, C y D. Así, por ejemplo, en B se puede comprobar por medio de análisis de las muestras que se sacan por medio del grifo r₂, la conversión prácticamente entera de las parafinas superiores de la materia de comienzo, en olefinas gaseosas y parafinas gaseosas.⁴
240



230

CLARKE, MODET Y C^o

En C, por el análisis de las muestras que se saquen por el grifo r_3 , se podrá comprobar la conversión con rendimiento de 80 a 90 % de las olefinas gaseosas de B, en olefinas cíclicas líquidas. El análisis del polimerizado de G deberá
245 mostrar unos 80 % de hidrocarburos aromáticos.

El tiempo de contacto puede ser alterado por la manipulación del grifo r_1 y además por la inserción de una mayor o menor cantidad de tubos.

Según el invento, al tratar un petróleo fraccio-
250 nario con los pormenores siguientes:-

destilación entre 160 y 314° C.

densidad: 0,806 a 15°

composición: 73,8 % de hidrocarburos parafínicos
255 y 26,2 % de hidrocarburos naftónicos
y aromáticos

y si se favorece las reacciones principales de conversión, se obtiene un polimerizado desde el cual por medio de destilación se puede separar 64,4 % de bencina con una densidad de 0,847 a 15° C. con un contenido de hidrocarburo aromático de 80,3 % (o sea 518 g. de hidrocarburo aromático por cada 1.000 g. de materia de comienzo) y además 8,59 de producto fraccionario pesado y 9,71 % de producto fraccionario asfáltico, sin que haya habido residuos de coque en el aparato.

265 El control del procedimiento de acuerdo con el invento, se lleva a cabo del modo siguiente:-

En el segundo paso ocurre una conversión casi completa de los hidrocarburos parafínicos de la materia de comienzo, que son líquidos bajo la temperatura normal, en
270 hidrocarburos gaseosos parafínicos y oleíficos. Si se saca



INDUSTRIAL

CLARKE, MODET Y

una muestra por el grifo correspondiente y se la analiza, ésta indicará:

268 g. de parafinas gaseosas,
454 g. de olefinas gaseosas y
275 16 g. de materia de comienzo sin alteración.

Por lo tanto, se llegó a la conversión de las parafinas de la materia de comienzo hasta unos 98 % aproximadamente. La temperatura de funcionamiento se hallaba entre 500 a 520° C. mientras que el tiempo de contacto fué de 11,98 segundos.
280

El análisis de una muestra obtenida en el tercer paso, indica la presencia de 336 g. de olefinas cíclicas, lo cual demuestra una conversión de 87 % de las olefinas del paso anterior. La temperatura de operación era de 600 a 620° C. y la duración de contacto 11,41 segundos.
285

En el cuarto paso, las olefinas cíclicas se convierten enteramente en hidrocarburos aromáticos por deshidrogenación, la temperatura de funcionamiento llega a 720/740° C. y la duración de contacto fué de 7,56 segundos. Por lo tanto, de los 518 g. de hidrocarburos aromáticos que contiene la bencina obtenida, el 76,8 % fueron originados en las reacciones principales y el resto en las reacciones secundarias de cada fase.

REIVINDICACIONES

295 1).- Procedimiento para la producción de combustibles antidetonantes y de hidrocarburos aromáticos, que consiste en someter una mezcla de hidrocarburos líquidos de



290

CLARKE, MODET Y C.^o

naturaleza parafínica proveniente de fuentes diferentes, ya sea una mezcla de petróleo fraccionario o bien un petróleo sintético fraccionario o aún derivado de la destilación del carbón, a un tratamiento térmico de cuatro fases sucesivas bien distintas e independientes, para cada una de las cuales diferentes temperaturas rigen que caracterizan cada grupo de reacciones, manteniéndose con eso las condiciones óptimas para llegar al resultado final antedicho.

2).- Procedimiento para la fabricación de combustibles antidetonantes e hidrocarburos aromáticos, que consiste en someter una mezcla de hidrocarburos líquidos de naturaleza parafínica proveniente de diversas fuentes, a un tratamiento térmico en cuatro fases distintas, independientes y sucesivas, para las cuales rigen las temperaturas y procedimientos termoquímicos que a continuación se mencionan: en la primera fase (elemento A), la materia primordial va completamente vaporizada en 350° C.; en la fase II (elemento B), los vapores de la fase I son calentados a 480/520° C. durante un período de tiempo que es característico de la fase, lo que tiene como resultado de transformar casi por completo las parafinas que son líquidas bajo condiciones normales de temperatura y de presión, y de producir reacciones químicas secundarias que prepararán todo el material para la fase que va a seguir; en la fase III (elemento C), los vapores de la fase segunda, van calentados hasta unos 600/620° C. durante un período que es característico de las transformaciones que tendrán lugar, es decir: transformaciones de las olefinas en estado gaseoso en hidrocarburos naftónicos o bien en parafinas cíclicas y olefinas cíclicas,



CLARKE, MOSEY & CO

320

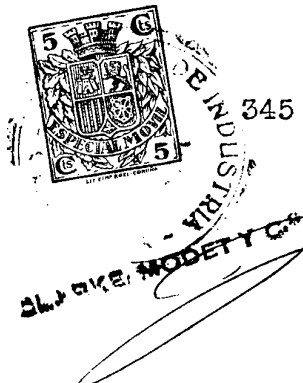
325

y además, transformación de los naftenos que existen ya en la materia prima, en producto aromático; en la fase IV (elemento D), los vapores producidos en la fase III, van
330 calentados hasta unos 720/780° C. durante un período de tiempo determinado y característico, con lo cual se produce deshidrogenación adelantada y polimerización con transformación del producto entero en otro producto fraccionario poseyendo el máximo de hidrocarburos aromáticos (porcentaje
335 superior al 80 %).

3).-Procedimientos como los reivindicados en las reivindicaciones 1 y 2 según los cuales, el resultado de las reacciones después de cada fase, puede ser controlado y dirigido por medio de la extracción de los gases.

340 4).-Procedimiento conforme a cualquiera de los métodos descritos en lo que antecede, en los cuales se emplean cuatro hornos diferentes para los procedimientos termoquímicos, que llevan cada uno de ellos un serpentín de tubos o un alambique para el tratamiento de los vapores que se desprendan, el alambique de los dos hornos finales 3 y 4
345 corresponde a los elementos C y D, y es reemplazable si la práctica así lo exige, por otro aparato especial de calefacción construido ya de metal o bien de materia refractaria.

350 5).- Procedimiento conforma a cualquiera de los sistemas descritos en lo que precede, en los que el producto que resulta del tercer horno, correspondiente a la fase III, va condensado, mientras solo los gases que no han sido condensados pasan hacia el horno 4, corresponde esto a la fase
355 cuarta.



6).- Procedimiento perfeccionado con el cual es posible hacer combustibles antidetonantes e hidrocarburos aromáticos, partiendo de hidrocarburos pesados, conforme a lo que se ha descrito y detallado en lo que se ha dicho antes.

360

7).- Procedimiento para la producción de bencinas antidetonantes e hidrocarburos aromáticos, conforme a la presente memoria descriptiva y reivindicaciones anteriores.



J. Lewis 1928
CLARKE, MODET Y C^o
-----000000-----
[Signature]

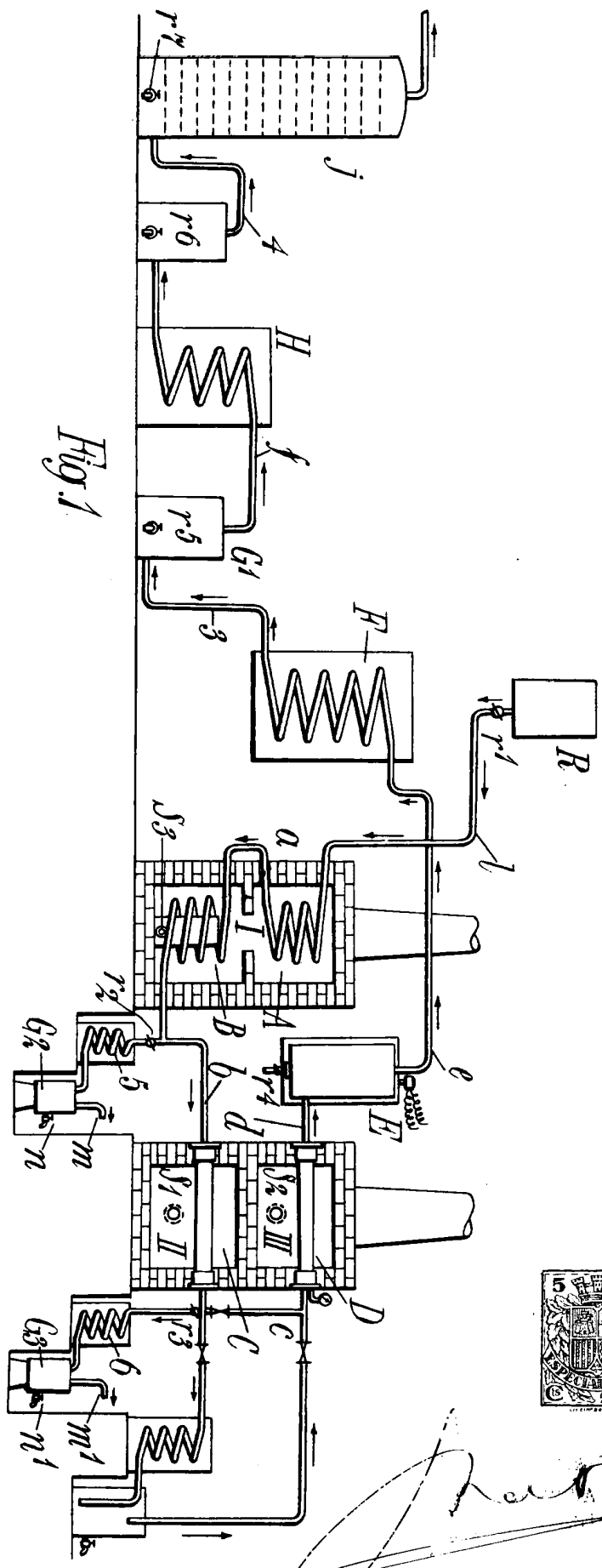


Fig. 1



[Handwritten signature]
 GENERAL
 [Illegible text]

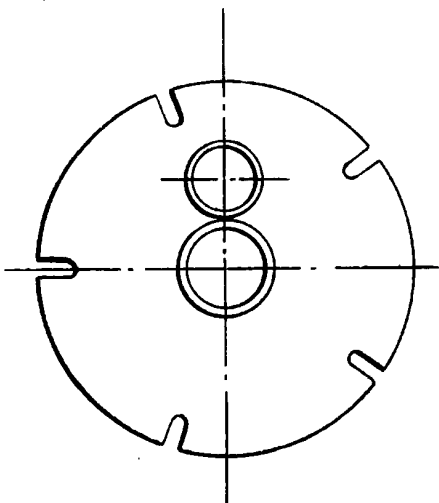
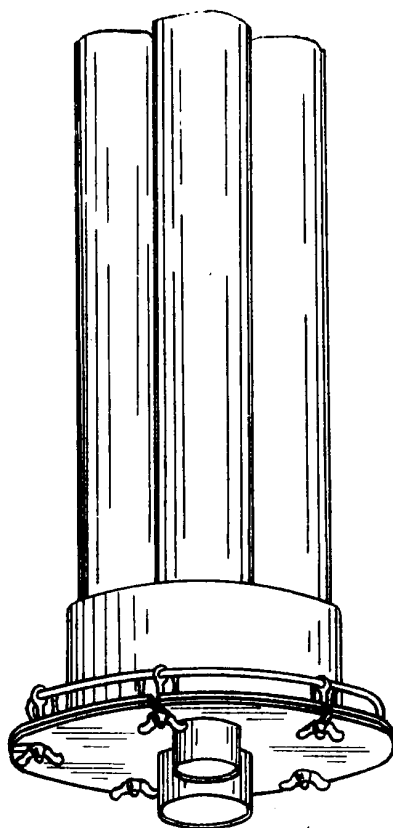
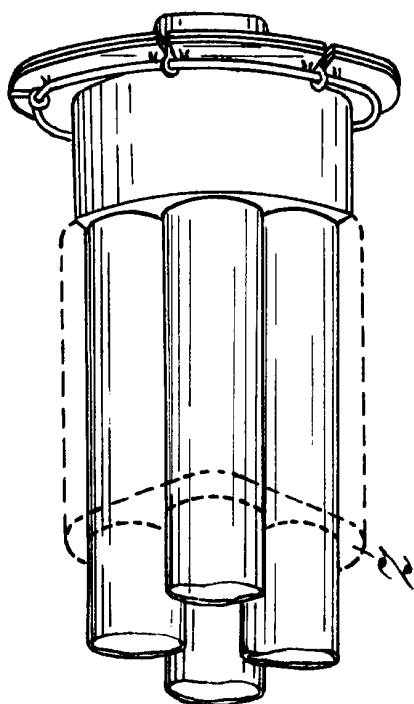
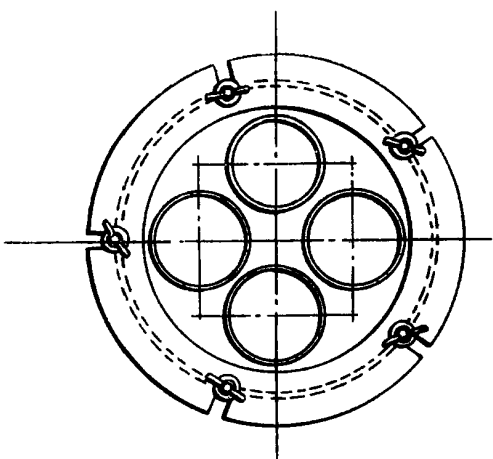


Fig. 2



Handwritten signature