

181698



181698

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE DON DIMITRI BALACHOWSKY, RESIDENTE EN PARIS, RUE DE L'ALBONI Nº 6, Y DE SOCIÉTÉ DES MOTEURS & AUTOMOBILES LOIRRAINE, CON SEDE EN PARIS, RUE NITOT, 23

s o b r e:

"METODO PARA EL TRATAMIENTO DE ACEITES DE TODAS CLASES Y ESPECIALMENTE DE ACEITES NAFTIPEROS, DE LIGNITOS, ESQUISTOS - BITUMINOSOS Y ANALOGOS, Y APARATO PARA SU APLICACION"

-----oOo-----

Los diferentes cortes efectuados por destilación simple sobre los productos brutos procedentes de la nafta, ó la operación llamada de "topping" tienden en la actualidad a adquirir una mayor importancia, la concentración de los combustibles destinados a la operación de "cracking" es por tanto elevada, su contenido en asfalto, gomas ó en resinas es importante, mostrando además la curva de destilación que el porcentaje en productos ligeros es de unos 2 a 8% de manera que estos aceites polimerizan facilmente, lo mismo a baja temperatura y que provocan una formación abundante de coque en



el transcurso de las reacciones de transformación.

Para facilitar las operaciones de "cracking" por los procesos ordinarios se ha llegado a tratar el aceite "toppé" no en su totalidad, sino un destilado relativamente ligero de este aceite, menos polimerizable que se obtiene por destilación de lo que resulta considerar los residuos pesados como restos inútiles definitivamente impropios é inadecuados para la obtención de productos puros y finalmente para reducir o disminuir el rendimiento en esencia.

10 - El método general que constituye el objeto de la presente patente de invención hace referencia al tratamiento del aceite "tropicé" en su totalidad, consiste esencialmente en las diversas preparaciones que a continuación se indican:

1ª.- Prepárase previamente un aceite llamado de repetición de ciclo inicial, cuyo origen puede ser cualquiera y sus características bien definidas, densidad, viscosidad, curva de destilación, este aceite constituye el disolvente del aceite "tropicé" que ha de ser objeto de tratamiento.

2ª.- Al aceite de repetición de ciclo inicial así preparado se le añade el aceite "tropicé" que puede ser de procedencia diferente en su totalidad, pero en una proporción variable; la disolución puede variar por ejemplo de 10 á 25 ó 30% según la concentración de materia de carga sometida al tratamiento de "cracking".

25 - 3ª.- El tratamiento de la materia de carga tiene por objeto la formación de la esencia hidrocarbonatos gaseosos, con preparación del asfalto y obtención de un aceite residual de repetición de ciclo, cuyas características son, al menos, las del aceite de repetición de ciclo inicial, de manera que, por el juego de aligeramiento sucesivo, el aceite de re-

30 -



petición de ciclo inicial se transforma poco a poco en un aceite de la misma naturaleza que el de la materia de contribución suficientemente aligerado para servir como a su vez, de disolvente de esta materia fuertemente concentrada.

5 - A título de ejemplo, el aparato capaz de realizar estas diferentes transformaciones podrá comportar una sucesión de operaciones que pueden resumirse de la manera siguiente:

a) Un primer estadio de transformación catalítica de materia de carga previamente emulsionada por medio de gas  
10 - o del aire y de una mezcla de hidrocarbonato gaseoso y aire, estando la materia en este estadio o grado en su base mixta líquida y de vapor, esto es, en las proximidades de unos 350° pero estando a una temperatura de emulsión próxima a los 250°.

b) Una separación en un evaporador sobre calentado  
15 - del líquido y de los vapores; cada uno de estos dos fluidos sigue entonces dos circuitos diferentes.

c) Un segundo estadio de transformación catalítica sobre productos relativamente pesados y quedando en el estado líquido en que son emulsionados, como anteriormente se men-  
20 - ciona. Estos productos después de haber sido aligerados son enfriados y recogidos. Constituyen una fracción del aceite de repetición de ciclo, mejorada para las operaciones siguientes: En este estadio o grado los catalizadores son calentados a temperaturas iguales e incluso inferiores a las del anterior.

d) Un tercer estadio de catalisis sobre los produc-  
25 - tos ligeros en el estado de vapores que atraviesan los recintos de catalisis montados en paralelo y en serie, recalentados a temperaturas más elevadas y progresivamente crecientes, por ejemplo 450, 550, 650°, pero en modo alguno la temperatu-  
30 - ra de los vapores a la salida de los recintos puede sobrepasar



sar los 350 á 450°. Esta operación dá directamente, mediante un fraccionamiento adecuado, la esencia de índice de octano elevada, gases y productos finales aligerados que son enviados a una especie de recipiente o reservatorio de aceite de

5 - repetición de ciclo del que constituyen los elementos frontales.

e) Puede ser previsto de manera ventajosa la separación de las bases distintas en el circuito continuo, así la emulsión en las bases líquidas y mixtas será hecha con

10 - aire, lo que favorece la solivificación de las resinas y del afalto y, por consiguiente, una mejor eliminación de estos productos. Los hidrocarbonatos en el estado de vapores, son diluidos con hidrocarbonatos gaseosos lo que facilita su transformación; el aire es completamente eliminado del

15 - circuito por medio de un separador adecuado.

f) Para aumentar el rendimiento total en esencia y mejorar la calidad del aceite residuario, es ventajoso proceder a la repetición parcial del ciclo, de manera automática y continua, de los productos vaporizados en los evaporizadores. Realízase así el reposo térmico y catalítico de los hidrocarbonatos en el transcurso de su transformación.

20 -

g) Los productos blancos, esencias y gases eliminados, comportan hidrocarbonatos líquidos ricos en olecinas e hidrocarbonatos gaseosos principalmente no saturados (etileno, butileno, propileno) de concentración elevada; en general su concentración es de 60 a 85% con relación a los saturados. Pueden procurarse medios necesarios en el circuito operatorio para

25 - purificar, seleccionar y transformar los referidos gases é introducirlos con los carbonatos extraligeros retenidos por

30 - los carbones activos, convenientemente desabsorbidos en cata-



lizadores de polimerización. Estos catalizadores, con preferencia metálicos (cromo, vanadio), serán provistos de unos dispositivos o recipientes o bien cualesquiera otros medios para alojar en ellos al ácido fosfórico ó fluorato de boro, así como los polvos metálicos ú óxidos metálicos, por ejemplo, el óxido de cobre, de cromo, de vanadio, de molibdeno, etc.

h) Filtros catalíticos serán provistos en los mismos catalizadores de transformación para evitar la transformación de los dietilénicos o polietilénicos capaces de dar gomas y filtros activos pueden ser colocados después de los catalizadores para eliminar estos cuerpos en el caso de que se formen, siendo así asegurada la eliminación por medio de condensación química.

Los dibujos anexos representan dos aparatos aplicando las diferentes características enumeradas.

Hay que tener en cuenta que se hace aplicación de dispositivos de catalisis ya descritos en demandas anteriores en lo que hace referencia al empleo de catalizadores metálicos o a su disposición en los recintos de reacción. Hay que notar también que estos aparatos se distinguen principalmente de los que han sido objeto de patentes anteriores, por las diferentes disposiciones de los órganos en sí mismos ya conocidos con el fin de proceder a transformaciones catalíticas diferentes sobre productos de naturaleza y origen diversas.

En lo que hace referencia a la acción de las temperaturas habrá que observarse que las mezclas de hidrocarburos complejos que constituyen los productos brutos "toppés" no podían ser tratados a temperaturas uniformes y que, los líquidos, los vapores, o bien las mezclas de líquidos y de



vapores, debían de ser puestas en contacto con catalizadores calentados a temperaturas variables para obtener en cada caso un mejor rendimiento sin correr el riesgo de la formación del coque. Se observó igualmente que la temperatura de estos

5 - diversos productos no debía de ser la misma que la de los catalizadores so pena de verse producir reacciones de polimerización muchas veces perjudiciales y que la noción de diferencia de temperatura entre la temperatura de los catalizadores y la de los productos a transformar, resultaba ser un factor

10 - esencial de transformación.

El conjunto de aparatos representado en la figura 1, comporta un cierto número de recintos de catalisis y de depósitos dispuestos en un circuito sometido a presión reducida (vacuo de 350 a 400 mm. de mercurio); puede ser útil el utilizar la presión a veces, hasta una presión próxima a la presión atmosférica. Tan solo algunos elementos son colocados

15 - sobre el reflujo de la bomba. El circuito es esquemáticamente el siguiente.

La materia de carga, preparada en la forma anteriormente indicada, aceite de repetición de ciclo adicionado de "topping" es colocada en un recipiente o reservatorio de alimentación (1) recalentado por todos los medios adecuados. Aspirada por una bomba (4) enviada a presión por un filtro (2) penetra en un aparato catalizador (7) donde tiene lugar la

20 - catalisis en su base mixta, líquida y vapor.

Este aparato comporta unos elementos revestidos de metales catalizantes (7a) tales como el cromo, el cobre, níquel; siendo calentados, bien eléctricamente, bien por otro medio, gases de combustión por ejemplo, la salida es regulada por una especie de orificio o tubo de derivación (5). El

30 -



aceite, a la entrada del aparato (7) es emulsionado con una ligera cantidad de hidrocarbonatos gaseosos aspirados por un tubo (11) y un contador (48) de un gasómetro (46). El afalto se escapa por un orificio regulable para un depósito (10).

5 - En el aparato de catalisis (7) los dispositivos catalizantes pueden ser calentados a unos 350°, La emulsión será elevada acerca de 250°. El aligeramiento obtenido es del órden del 4 á 5%, esto es, la curva de destilación de la materia de carga a 375° es mejorada en un 4 á 5%.

10 - Saliendo de (7) la mezcla atraviesa un refrigerador (8) que baja su temperatura de 250° a 160-190°, después entra por un tubo (12) en un segundo catalizador, que comporta un depósito calentador central (9a). Este catalizador es regulable de forma igual al precedente y dá un aligeramiento análogo.

La mezcla líquida y de vapor entra en un evaporador (13) en el cual se ha previsto, en la parte inferior, un medio de calentamiento. El líquido se acumula en la parte inferior y conserva un nivel constante gracias al dispositivo (14)

20 - Los vapores atraviesan un juego o serie de dispositivos con orificio (13b). El calentamiento del líquido puede ser regulado a voluntad, lo que permite evaporizar una cantidad mayor o menor de líquido y enviar la catalisis en la fase vapor por los productos destilando hasta 265-270°.

25 - Los hidrocarbonatos líquidos pasan a un recinto de catalisis (15) llamado de fase líquida, cuyas características son las mismas que las dos anteriores, Un medio de calentamiento (15) ha sido previsto para elevar el catalizador a una temperatura de 330° aproximadamente quedando el líquido a 250° este último atraviesa un refrigerador (16) y por (27)

30 -



es enviado a los depósitos de aceite de repetición de ciclo (17) y (17a) después de haber sido de nuevo aligerados. Los vapores, a la salida del evaporador (13) son enviados a las cámaras de catalisis. Se ha representado una serie de tres -  
5 - cuerpos de catalisis en series (18), (19) y (20) separados por refrigeradores; puede también proveerse una serie de -  
cuerpos en paralelo (18a), (19a) y (20a) separados por una serie de refrigeradores análogos. Las temperaturas de los -  
elementos calentados serán progresivamente crecientes, 450-  
10 - 550 y 650º pudiendo elevarse la temperatura de los valores hasta los 350-450º, sin el riesgo de la formación de coque. Los vapores entran por un tubo (22) en una columna de fraccionamiento (23) con refrigerador (23a). Los productos finales -  
de la clase de la esencia son condensados por un refrigerador  
15 - en los depósitos (25-25a) siendo enviados los productos finales a los depósitos con aceite de repetición de ciclo (17) -  
por medio de un tubo (26).

Los vapores y los gases no condensados en (17) y (25) son aspirados por una rampa (28) atraviesan unos orificios -  
20 - (29-30) y por (31) entran en una columna de absorción por gas-oil (32). Son repelidos por una bomba (35) a través de un refrigerador (37) y un condensador (38) atraviesan otra columna de absorción (39-40) por gas-oil y por (41) pasan sobre -  
los desecadores y sobre el carbón activo que fija los produc-  
25 - tos más ligeros. Los incondensables cuyo volumen es medido por un contador (44) entran en un gasómetro (46) por (45).

La figura 2, representa una modificación del aparato anteriormente descrito para la aplicación de las características enumeradas en los párrafos e, f y g.

30 - La materia de carga, recalentada en un depósito (49)

181698



es enviada a una cámara de catalisis (51) donde es tratada, en estado líquido o de vapor después de haber sido emulsio-  
nada por el aire introducido por (52). La salida de la ma-  
teria de carga es regulada por un dispositivo (50) mientras  
5 - que la del aire lo es a su vez por un contador, no represen-  
tado en la figura. En la base del cuerpo de catalisis (51) -  
los residuos asfálticos caen en un depósito (53) donde han -  
sido previstos unos medios de calentamiento para recuperar -  
por destilación los productos arrastrados ligeros, los cuales  
10 - son reaspirados en el estado de vapores en el conducto gene-  
ral. El asfalto duro es recogido en un depósito (54).

A la salida del cuerpo (51) la emulsión de la mate-  
ria es enfriada en (55) y condensada en (56) capacidad que -  
forma un separador. El aire es aspirado por la parte alta por  
15 - una bomba no representada siendo eliminado de circuito, el lí-  
quido se acumula en la parte baja donde han sido previstos unos  
medios o mecanismos para mantener el nivel constante.

Del separador (56) en el cual se acumula la materia  
aligerada para su tratamiento en fase mixta, comiézase un -  
20 - nuevo circuito de tratamiento de los hidrocarbonatos, en la  
fase de vapor.

En la figura han sido representados dos evaporadores  
(59) y (65) que pueden ser calentados a las mismas temperatu-  
ras o a temperaturas diferentes. Estos dos aparatos pueden ir  
25 - ligados por un conducto ó canal común de alimentación (57), -  
siendo también montados en paralelo.

Pueden igualmente ir dispuestos en serie, las tempe-  
raturas serán también diferentes de manera que las fracciones  
evaporizadas serán de naturaleza diferente y las temperaturas  
30 - de catalisis serán por consiguiente, reguladas.



Desde el evaporizador (59) los vapores atraviesan los recintos de catalisis (60) un filtro catalítico (61) y entran en una columna de fraccionamiento (52). La esencia y los gases salen al principio, atraviesan un refrigerador 5 - (63) y son condensados en un depósito (64); los gases son reaspirados como más adelante se indican.

Los productos del fondo de la columna pueden ser enviados, bien para un evaporizador (59) con vistas a su repetición de ciclo a la misma temperatura, bien a un evaporador 10 - (65) donde serán evaporizados a una temperatura diferente y tratados en los cuerpos de catalisis (66) calentados a una temperatura adecuada, los vapores atraviesan un filtro (67) y entran en una columna de fraccionamiento (68). Los primeros productos, esencia y gas, pasan por un refrigerador 15 - (69) y se condensan en un depósito (70). Los productos finales pueden, según el grado de su aligeramiento, repetir el ciclo. Son enviados por (24) al separador (56) y vuelven a comenzar de nuevo el circuito; pueden también ser recogidos en la parte inferior del aceite residuario (70) donde se acu- 20 - mula igualmente la materia no vaporizada en el evaporador, resto líquido que se escapa por el nivel constante (73).

Las posibilidades de repetición de ciclo son por tanto múltiples. Por ejemplo, las combinaciones siguientes pueden ser utilizadas, alimentación de materias por un con- 25 - ducto (74) en el evaporador (59) con eliminación de las fracciones pesadas en un depósito (75); repetición de ciclo del fondo de la columna (62) en el evaporador (75), repetición del ciclo general del fondo del evaporador (68) por el conducto (71).

30 - Alimentación de la materia por el conducto (74) en



el evaporador (79) y simultáneamente, en el evaporador (65) ó el tubo (57), repetición de ciclo del fondo de la columna (62) en los evaporadores (59) y (65) y repetición de ciclo general del fondo de la columna (68) por el tubo (71).

5 - Los recipientes (64) y (70) reciben la esencia, pero los productos no condensados y los gases son reaspirados por el conducto (58); una bomba (76) los rechaza para las columnas de absorción de gas-oil (711) después para las columnas de absorción de carbón activado (78) y de allí para el  
10 - gasómetro (79). Una capacidad ó depósito (80) sirve para la desabsorción del carbón activo. La esencia es recogida en un depósito (82). Un conducto (84) vuelve a coger los hidrocarbonatos gaseosos para enviarlos al gasómetro.

Todas las esencias de los recipientes (64), (70),  
15 - (81) y (82) son aspiradas por una bomba (85) y rechazadas hacia un evaporador (86) donde transformadas en vapor, son enviadas por (87) a los catalizadores de polimerización (88). Los gases reaspirados para el gasómetro (79) atraviesan unos depósitos de purificación, de selección y de isomerización (89)  
20 - (90) y (91), siendo rechazados con los vapores de esencia hacia los referidos catalizadores. La esencia final de alta calidad, es recogida en (92). Los hidrocarbonatos gaseosos son enviados igualmente después de su paso por un distensor de presión (93) hacia los catalizadores de transformación (60)  
25 - (66) para la disolución de los vapores a tratar.

Un dispositivo de inyección de agua y/o de vapor de agua (94) pueden disponerse igualmente. El agua ó el vapor de agua son introducidos en los catalizadores (60), (66) para enfriar los vapores de hidrocarbonatos y evitar que sus  
30 - temperaturas en los recipientes de catalisis sobrepasen los



375-400°. Por otro lado el vapor sirve para lavar la esencia y para disolver el hidrógeno sulfurado.

Inyectado por último en los catalizadores de polimerización compensa la desecación del ácido fosfórico en el  
5 - transcurso del tratamiento. Una bomba (98) reaspira el aceite residuario recogido en los depósitos (72) y (75), los rechaza para un depósito (96) donde se hace la mezcla de la materia (toppés) a tratar con el solvente en las proporciones constantes ya indicadas.

10 - La aplicación del proceso permite obtener en el mismo circuito que el "cracking" catalítico la esencia de más alta calidad lo que evita los gastos de preparación y de concentración de los gases necesarios para esta transformación. Por otro lado, la cantidad de hidrocarbonatos no saturados -  
15 - sobre todo en los gases y en las fracciones ligeras de esencia (hexenos, y pentenos) permiten doblar casi el rendimiento total en esencia de alta calidad. Entre tanto, para evitar la formación de los dietilénicos y polietilénicos responsables de la aparición de las gomas se procede a una filtración ca-  
20 - talítica enérgica con preferencia en los propios catalizadores como (60) á (66). En los filtros (61) y (67) se separan antes los dietilénicos y polietilénicos, así como las gomas. Es cierto que la bauxita, la greda, la fluoridina, el hielo de silicio, con metales ú óxidos metálicos íntimamente mez-  
25 - clados permiten a unos 300 a 350°, desoxidar y desulfurar los hidrocarbonatos catalizados en fase de vapor y evitar la formación de los polietilénicos ó de separarlos por vía de condensación química. Los vapores de agua favorecen la separación.

30 - Estos filtros pueden ser colocados, bien en los ca-



talizadores, bien después de estos en recintos independientes. Pueden también ser colocados entre la columna de fraccionamiento y el refrigerador y bien entre el refrigerador y el depósito con esencia pero esta solución necesitaría una

5 - nueva evaporación de la esencia formada.

NOTA

En resumen; la patente recaerá sobre las siguientes reivindicaciones :

1ª.- Método para el tratamiento de aceites de todas

10 - clases y especialmente de aceites nactíferos, de lignitos, - esquistos, bituminosos y análogos y aparato para su aplicación, caracterizado por los siguientes puntos, tomados separadamente ó en combinación :

a) Preparación previa de un aceite llamado de re-

15 - petición de ciclo inicial de cualquier naturaleza pero de - características bien definidas a fin de servir como diluyente de la materia "toppée" a tratar.

b) A este aceite se le añade un aceite "toppée" que

20 - puede ser de origen diverso en su totalidad pero en proporciones variables según la concentración. La mezcla de estos dos aceites constituye la materia de carga.

c) La mezcla o materia de carga es tratada de manera que pueda obtenerse la esencia, hidrocarbonatos gaseosos, la separación del asfalto y un aceite de repetición de ciclo

25 - residuario cuyas características sean al menos las mismas del aceite de repetición de ciclo inicial y que constituye el diluyente de una nueva cantidad de materias de previsión.

2ª.- Método, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el aparato capaz de realizar las di-

30 - ferentes transformaciones y los aligeramientos necesarios para



obtener, en su continuo funcionamiento, los productos mencionados, comporta una sucesión de operaciones tales como las siguientes :

- 5 - a) Un estadio de transformación catalífera de materias al estado de líquido y vapor, con emulsión previa y por medio del aire ó de hidrocarbonatos gaseosos o bien de la mezcla de ambos.
- 10 - b) Separación en el evaporador recalentado del líquido y de los vapores a una temperatura deseada.
- c) Un estadio de transformación catalítica de los productos líquidos a baja temperatura provocando un aligeramiento de las partes más pesadas de la materia de carga.
- 15 - d) Un estadio de transformación catalítica en fase de vapor, sobre una serie de catalizadores calentados a temperaturas de 450-550 y 650°, quedando los vapores a una temperatura inferior a 350-400°.
- 20 - e) De manera ventajosa, en los estadios de transformación catalítica, en el estadio líquido o en el estado de líquido y de vapor, la emulsión es asegurada con el aire a fin de facilitar la solidificación de las resinas y la separación del asfalto. En el estadio de transformación catalítica y en estado de vapor, la dilución de éstas es hecha por medio del hidrocarbonato gaseosos, siendo el aire asimismo eliminado por completo del circuito.
- 25 - f) El rendimiento total de esencia y el mejoramiento del aceite residuario se obtiene por una repetición del ciclo parcial y automática y continua de los hidrocarbonatos previamente liberados de esencia, a fin de realizar un reposo térmico y catalítico de los hidrocarbonatos en el trans-  
30 - curso de su transformación.



g) La concentración elevada de los hidrocarbonatos líquidos y gaseosos en productos no saturados permite, después de la purificación, la selección e isomerización prever en el circuito, catalizadores especiales de polimerización con  
5 - vistas a la transformación de los gases en esencia con un -  
alto índice de octano; los referidos catalizadores deberán -  
ser con preferencia metálicos (cromo-vanadio) provistos de -  
unos dispositivos o recipientes para alojar en ellos por ejem-  
plo, el ácido fosfórico, el clorato de boro, así como polvos  
10 - metálicos o polvos de óxidos metálicos (óxido de cobre, de -  
cromo, de vanadio, de molibdeno).

h) Filtros catalíticos pueden igualmente ser previs-  
tos en los propios catalizadores de transformación, con el -  
fin de evitar la formación de los dietilénicos o polietilé-  
15 - nicos capaces de dar gomas; filtros activos pueden igualmente  
colocarse después de los catalizadores con el fin de eliminar  
estos cuerpos en el caso de su formación, siendo asegurada -  
así la eliminación por vía de condensación química.

3a.- "METODO PARA EL TRATAMIENTO DE ACEITES DE TODAS  
20 - CLASES Y ESPECIALMENTE DE ACEITES NACIFEROS, DE LIGNITOS, -  
ESQUISTOS BITUMINOSOS, Y ANALOGOS, Y APARATO PARA SU APLICA-  
CION"

Según se describe en la presente memoria que consta  
de quince hojas escritas a máquina por una sola cara y dibu-  
25 - jos.

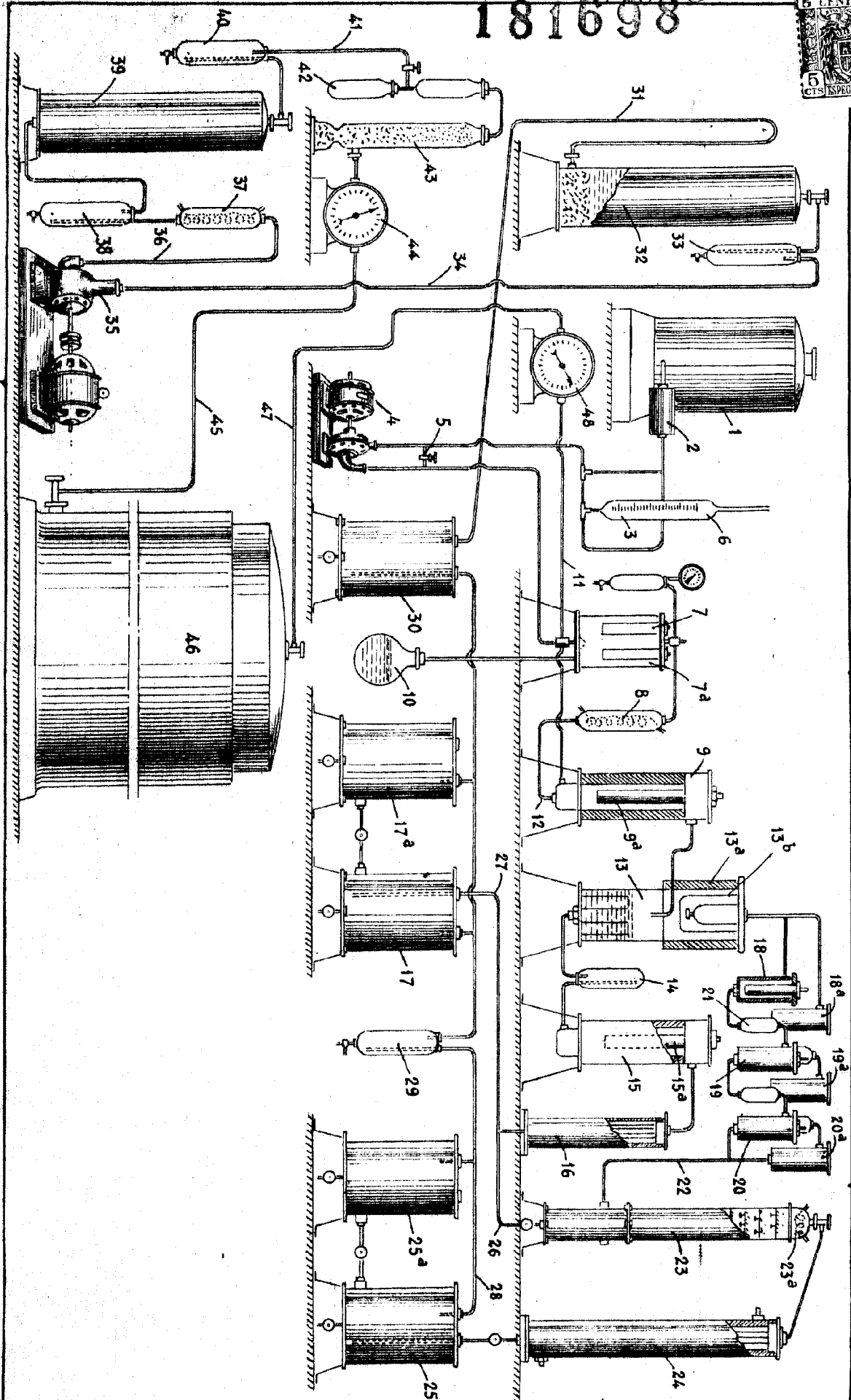
Madrid, 14 de enero de 1948

P.P.

Dimitri Balachowsky y  
Sté des Moteurs & Automobiles Lorraine.

Hoja 187  
181698

181698



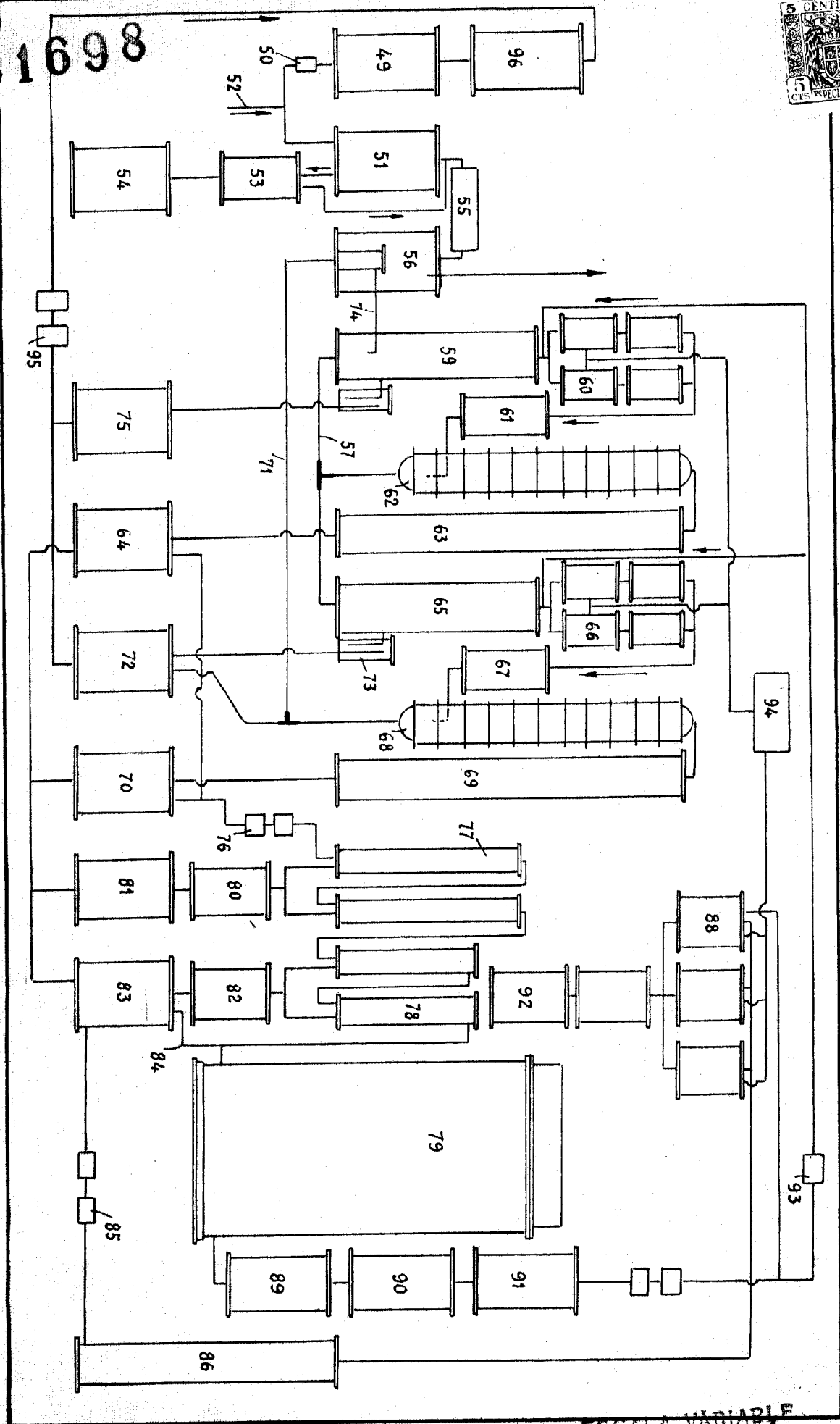
ESCALA VARIABLE

Madrid 14 de

*[Handwritten signature]*



181698



ESCALA VARIABLE

*[Handwritten signature and scribbles]*