



193381

12 JUN. 1950

193381

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

a nombre de STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MINERALES QUE CONTIENEN ACEITE".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El presente invento se refiere a la técnica de destilar minerales que contienen aceite, tales como esquisto bituminoso, arenas oleosas, arenas alquitranosas, y similares, mantenidos en forma de partículas subdivididas en un estado muy turbulento, fluidificadas por



193381

gases que fluyen hacia arriba para asemejarse a un líquido en ebullición, en el cual el calor requerido para la destilación es suministrado quemando residuo de destilación sólido agotado en una zona de combustión separada y haciendo circular el residuo de combustión sólido y caliente a la zona de destilación. Más especialmente, el presente invento se refiere a medios mejorados para impedir las pérdidas de producto por una combustión excesiva del mismo en la zona de combustión y para reducir el arrastre de sólidos en los gases y vapores que abandonan el lecho fluido de la retorta de destilación.

El invento se describirá plenamente en lo que sigue con referencia a los dibujos anejos, en los cuales

Las figuras 1, 2 y 3, son resúmenes gráficos de datos experimentales que demuestran la utilidad del invento; y

La figura 4 es una ilustración esquemática de un sistema adecuado para llevar a cabo una realización preferida del invento.

Con anterioridad al presente invento, se ha propuesto realizar la destilación de esquisto bituminoso en forma de sólidos subdivididos que varían en tamaño de partículas desde un polvo fino hasta agregados bastantes grandes de, por ejemplo, unos 6 mm. de diámetro, en estado fluidificado muy turbulento, suministrando el calor requerido por esta reacción como calor sensible de residuo de combus-



193381

5 tión sólido y caliente en la forma antes indicada. Se ha observado en este tipo de operación que se producen pérdidas importantes del producto por una acumulación excesiva de carbono en la zona de destilación y por la combustión subsiguiente de dicho carbono en la zona de combustión.

10 Otro problema nace como resultado de una fuerte tendencia del esquisto a desintegrarse rápidamente, en el curso del tratamiento pirolítico, a la forma de partículas con un tamaño en extremo pequeño de unos 0-20 micrones, que es el tamaño de partículas unidad del sedimento de esquisto. Por ejemplo, el esquisto de Colorado, cuando se somete a una destilación del tipo flúido, forma rápidamente una masa que contiene como un 70% de finos de 0-20 micrones de tamaño y esto incluso si el esquisto es cargado en forma de agregados más bien grandes.

15 En las condiciones de la destilación flúida de esquisto, estos finos son completamente arrastrados por los gases de fluidificación y son llevados rápidamente a encima de los lechos fluidificados en las zonas de destilación y combustión, complicando la recuperación del producto líquido debido a la formación de lodos y afectando de modo perjudicial a la fluidez de los lechos fluidificados. La proporción de arrastre de estos finos de esquisto no sólo es función de su tamaño de partículas, sino, además, aumenta a medida que se incrementa la concentración en carbono de los finos.

20

25

Se ha descubierto ahora que esta concentración en carbono en la retorta es fuertemente influenciada



193381

por la temperatura a la cual el esquisto agotado es sometido en la zona de combustión. Los datos experimentales indican que una parte considerable del carbono en el esquisto agotado de la retorta ha sido recogido en la retorta por el
5 esquisto quemado devuelto a la retorta desde la zona de combustión. Estas partículas quemadas tienen una gran actividad de adsorción y/o de polimerización, que da como resultado la adsorción de vapores de aceite desarrollados en la retorta y la formación de un depósito de carbono sobre estas
10 partículas con lo cual su flotabilidad en el gas y su velocidad de arrastre son aumentadas considerablemente y los productos así adsorbidos se pierden por combustión en la zona de combustión. En esta actividad de adsorción y/o de polimerización y, con ella, la concentración en carbono de los
15 finos de la retorta, la que se ha comprobado es afectado fuertemente por la temperatura del quemador. Más especialmente, se ha comprobado que, dentro de ciertos límites, dicha actividad de adsorción y dicha concentración en carbono son mayores cuanto mayor es la temperatura a la cual el es-
20 quisto agotado es sometido en la zona de combustión o quemador.

Basado en este descubrimiento, el presente invento en su aspecto más amplio propone mantener la temperatura en la zona de combustión o quemador de un sistema de
25 destilación de esquisto en dos recipientes del tipo arriba identificado, al mínimo nivel posible para la destilación eficaz del esquisto, reduciendo al propio tiempo el conte-

12



193381

nido en carbono orgánico del esquisto agotada por combustión en el quemador, de modo que se mantenga una concentración total en carbono en la retorta lo más baja posible, con preferencia esencialmente por debajo de 0,7% en peso.

Esta proposición difiere fundamentalmente de la tendencia, vigorosamente establecida en la técnica de la destilación de esquisto en dos recipientes, a mantener la temperatura del quemador lo más alta posible para reducir la proporción de circulación de los sólidos calientes.

La temperatura mínima del quemador, practica en un sistema de dos recipientes del tipo que aquí entra en juego, se fija por la temperatura mínima requerida para la destilación eficaz del esquisto nuevo. Esta temperatura mínima de destilación en tiempos de permanencia comercialmente prácticos no en exceso de unos 5 minutos es de unos 551°C, para la destilación en fase única y de unos 454°C para destilación en dos o más fases que supone el paso en serie del esquisto a través de fases sucesivas de destilación operadas en condiciones de destilación esencialmente uniformes. A fin de suministrar el calor requerido para mantener estas temperaturas de destilación, debe hacerse circular esquisto quemado caliente desde el quemador a la retorta a una temperatura al menos marcadamente superior a dicha temperatura mínima de destilación y en una proporción de circulación que sea un múltiplo elevado de la proporción de alimentación de esquisto nuevo. Esta proporción de circulación es mayor



193381

12

cuanto menor sea la diferencia de temperatura entre el quemador y la retorta. Como quiera que las proporciones de circulación en exceso de unas 30 veces la proporción de alimentación de esquisto nuevo son no prácticas desde el punto de vista comercial, la mínima temperatura del quemador se fija prácticamente al nivel al cual el calor requerido en la retorta puede suministrarse a proporciones de circulación inferiores a unas 30 veces la proporción de alimentación de esquisto nuevo. Este nivel está a unos 28°C por encima de la temperatura mínima eficaz para la destilación. Por consiguiente, de acuerdo con una realización del invento, el quemador de un sistema de dos recipientes del tipo que aquí interviene se hace funcionar a una temperatura que exceda a la temperatura de destilación de unos 454-650°C en no más de unos 28°C, reduciendo al propio tiempo el contenido en carbono orgánico del esquisto agotado por combustión en el quemador al grado arriba descrito.

Los datos experimentales han demostrado que la cantidad de carbono adsorbido varía entre aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,35% en peso para temperaturas del quemador entre 538 y 621°C. Los datos pertinentes se obtuvieron en experimentos en instalaciones piloto en las cuales esquisto de 100 litros/tonelada de ensayo Fischer se destiló en un sistema de dos recipientes retorta-quemador. La cantidad de carbono adsorbido se determinó determinando el contenido en carbono de los gases de combustión del quemador y deduciendo de ello el carbono orgánico resi-



193381

dual del esquisto destilado, determinado por experimentos del tipo fluido en cargas evaluando el esquisto en una forma similar a los análisis del ensayo de Fischer.

Los resultados de estos experimentos se resumen en la figura 1 que muestra un gráfico en el cual el peso % de carbono adsorbido sobre el esquisto quemado en la retorta está trazado en función de la temperatura del quemador. La curva ilustra cualitativa y cuantitativamente la relación directa entre estas dos variables. De acuerdo con una realización preferida del invento, por consiguiente, la temperatura del quemador en un sistema de destilación de esquisto en dos recipientes, del tipo de que aquí se trata, se mantiene al menor nivel posible dentro de la gama de 480 a 650°C, que sea compatible con la aportación de calor requerida a la zona de destilación, reduciendo al propio tiempo el contenido en carbono orgánico del esquisto agotado por combustión en el quemador al grado arriba especificado.

Estos experimentos han mostrado además que existe también una relación definida entre la actividad de adsorción o concentración de carbono adsorbido del esquisto quemado y su contenido en carbono inorgánicamente combinado que puede determinarse como carbonato en forma de carbonatos.

Los resultados de estos experimentos con respecto a la influencia del carbono en forma de carbonato se resumen en la figura 2 en el gráfico de la cual el peso % de carbono adsorbido sobre esquisto quemado está trazado en



193381

función del peso % de carbono de carbonatos. La curva muestra que, cuanto mayor sea el contenido en carbono de carbonatos, menor es la actividad de adsorción o el contenido en carbono adsorbido del esquisto. Se indica que, entre aproximadamente 3, 5 y 6 % de peso, el contenido en carbono de carbonato debe mantenerse lo más cercano posible al límite superior de esta escala o a saturación completa en CO_2 del esquisto agotado que sea compatible con los requisitos térmicos del proceso, a fin de impedir una adsorción excesiva de carbono.

Los datos señalados en la figura 2 han sido complementados por experimentos que establecen la relación entre la temperatura de combustión y el contenido en carbono de carbonatos del esquisto. En estos experimentos, esquisto recién destilado se sometió sucesivamente a diferentes temperaturas en una atmósfera de nitrógeno durante unos 30 minutos a cada temperatura, y el CO_2 desarrollado se determinó durante cada período de 30 minutos. Los resultados se resumen en la figura 3, que muestra un gráfico en el cual el peso % de CO_2 desarrollado está trazado en función de la temperatura. El carbono residual en forma de carbonato puede derivarse de este gráfico deduciendo el peso % de CO_2 desarrollado del contenido total en CO_2 de aproximadamente 22% en peso del esquisto recién destilado. La curva de la figura 3 muestra que el carbono de carbonato residual decae muy rápidamente a temperaturas por encima de unos 538°C. De las figuras 2 y 3 juntas se desprende que



1950

193381

a fin de mantener el contenido en carbono de carbonato del esquisto agotado dentro de la gama deseable antes mencionada de aproximadamente 3,5 a 6% en peso, la temperatura del quemador debe mantenerse por debajo de aproximadamente 597°C y tan baja como sea compatible con los requisitos térmicos del proceso. Por consiguiente, de acuerdo con otra realización del invento, la temperatura del quemador se mantiene a un nivel inferior a unos 597°C, que conduce a un contenido en carbono de carbonato, en el esquisto quemado, de más de 3,5% en peso y que, con preferencia, se aproxime mucho a 6% en peso o a saturación completa en CO₂ del esquisto quemado, separando simultáneamente carbono del esquisto agotado por combustión en el quemador hasta el grado más arriba especificado.

El presente invento es de utilidad en todos los sistemas convencionales del tipo fluido para la destilación de esquisto en dos recipientes, en los cuales el esquisto es destilado en uno o más recipientes del tipo fluido y es aportado calor para la destilación como calor sensible de esquisto agotado caliente quemado en un calentador separado y devuelto al esquisto fluidificado de la zona de destilación en esencia a la temperatura del quemador. Un sistema típico de esta clase se representa esquemáticamente en la figura 4 y se describirá brevemente en lo que sigue con referencia especial a una aplicación preferida del presente invento.

Con referencia, ahora, a la figura 4, el



193381

sistema ilustrado en ella comprende en esencia un recipiente de destilación o retorta 10, un separador o retorta 30 de la fase segunda, y una cámara de combustión o quemador 40, cuyas funciones y cooperación se describirán más adelante usando como ejemplo la destilación de una pizarra bituminosa del Colorado con un ensayo de Fischer de aproximadamente 100 litros de aceite por tonelada de pizarra.

En la operación, esquisto nuevo triturado a un tamaño de partículas de unas 4-30 mallas es alimentado por la tubería 1 a la retorta 10 en proporción controlada por la válvula 3. Simultáneamente, un gas tal como el gas de cola producido en el proceso, vapor de agua, CO₂ u otro gas inerte que contenga en él suspendidos sólidos calientes suministrados desde el quemador 40, como luego se explicará con más detalle, es alimentado a la porción inferior de la retorta 10 desde la tubería 12 a través de un dispositivo distribuidor adecuado, tal como una rejilla 14. La retorta 10 está diseñada de modo que en las condiciones reinantes de las proporciones de circulación de los sólidos y del gas portador, la velocidad superficial lineal del medio gasiforme en la retorta 10 sea de aproximadamente 0,15-0,45 metros por segundo. Son suministrados sólidos calientes suficientes desde el quemador 40 con el gas por la tubería 12 y la rejilla 14 a una temperatura adecuada para mantener dentro de la retorta 10 una temperatura de los sólidos de aproximadamente 480-650°C, por ejemplo, de alrededor de 510°C, adecuada para la destilación de esquis-



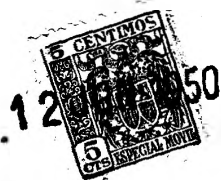
193381

to. En las condiciones especificadas, se forma en la retorta 10 una capa M_{10} de pizarra, relativamente densa, muy turbulenta y fluidificada, con una cara mítica superior L_{10} bien definida, y tiene lugar en ella la destilación. Como resultado, el esquisto nuevo se desintegra rápidamente para formar aproximadamente 50-70% de finos con un tamaño de partículas de 0-20 micrones.

En condiciones de equilibrio, la capa M_{10} puede tener una distribución de tamaños de partículas aproximadamente como sigue:

<u>Tamaño de partículas</u>	<u>Peso %</u>
0-20 micrones	40-55
20-80 "	15-25
80 "	20-40

La concentración media en carbono de los finos más fácilmente arrastrables de < 20 micrones se mantiene sustancialmente por debajo de 0,6-0,7% en peso, por ejemplo, a aproximadamente 0,2-0,4 % en peso, por la acción combinada de la separación de carbono y del control de la temperatura en el quemador 40 de acuerdo con el invento, como se verá luego con más claridad. Como resultado de ello, la proporción de arrastre de los finos desde la retorta 10 es relativamente baja, por ejemplo, de aproximadamente 0,032 a 0,064 gs. por dm^3 de gases y vapores retirados por arriba y el lecho M_{10} puede mantenerse fácilmente en un estado fluidificado relativamente denso. Al mismo tiempo, la proporción de transferencia del producto desde la retorta al quemador se mantie-



193381

ne a un mínimo deseable.

La mezcla de los vapores y los gases del producto con el gas fluidificante que pasa por encima del nivel L_{10} junto con los sólidos arrastrados entra en un sistema separador de gases y sólidos, tal como uno o más ciclones 16, en el cual la mayoría de los sólidos arrastrados puede ser separada y devuelta al lecho M_{10} a través de uno o más tubos de bajada 18. Los vapores y gases que ahora contienen meramente aproximadamente 0,0016-0,0080 gs. por dm^3 de sólidos finos arrastrados, son pasados por la tubería 20 a un sistema convencional de recuperación del producto (que no se ha representado). Tal concentración de sólidos finos en los vapores del producto puede separarse fácilmente por lavado y filtrado sin causar dificultades apreciables por la formación de lodos. Si se desea, los sólidos así separados pueden devolverse a la retorta 10 en forma de un lodo de aceite.

Una mezcla de partículas de esquisto recién destilado y agotado quemado es retirada de la retorta 10 por la tubería 22 y puede hacerse pasar a un separador 30 del tipo fluido. Un gas de separación, tal como vapor o CO_2 es suministrado al fondo del separado 30 por la tubería 24 y la rejilla 26 en proporción adecuada para establecer en el separador 30 una masa M_{30} turbulenta fluidificada que tiene una cara mútua superior L_{30} similar a la masa M_{10} en la retorta 10. El separador 30 puede hacerse funcionar en condiciones similares a las mantenidas en la retorta



12 JUL

193381

10. Tal operación sirve para el doble propósito de separar
del esquisto que fluye de la retorta 10 los vapores de pro-
ducto adheridos y de completar el proceso de destilación.
En otros términos, el separador 30 puede representar una
5 segunda fase de la destilación, por la cual el tiempo de
permanencia total del esquisto cargado puede reducirse
considerablemente a cualquier temperatura dada en compara-
ción con la operación en una sola fase. El producto de en-
cima del separador pasa por la tubería 28 a la retorta 10,
10 para mezclarse en ella con el producto de encima de la
capa M₁₀.

El esquisto desproviato ahora esencialmente
de constituyentes destilables y que contiene un promedio
de aproximadamente 0,2-0,4% en peso de carbono orgánico y
15 aproximadamente 5-6% en peso de carbono de carbonato, se
hace pasar desde el separador 30 por la tubería 32 a la
tubería 35, donde es recogido por un gas comburente, tal
como aire, que puede precalentarse a aproximadamente 320-
430°C en permutación térmica con los gases de combustión
20 del proceso. La cantidad de aire suministrado a la tubería
35 es con preferencia suficiente para una combustión vir-
tualmente completa del carbono orgánico en los sólidos
arrastrados por la tubería 35. Aproximadamente 141-198 dm³
de aire por 1/2 Kg. de esquisto nuevo cargado son usualmen-
25 te suficientes para esta finalidad. La suspensión formada
en la tubería 35 se hace pasar a través de una rejilla de
distribución 37 o similar, a la parte inferior del quema-



1950

193381

5 dor 40, que está diseñado de modo que los gases fluyan en el mismo hacia arriba a una velocidad superficial lineal de aproximadamente 0,3-0,9 metros por segundo, de modo que se forme una capa M_{40} fluidificada, relativamente densa, que tiene una cara mítica superior bien definida, L 40.

La temperatura en el lecho M_{40} se mantiene con preferencia unos 28°C más alta que la de la capa M_{10} , por ejemplo, a unos 538°C. Para esta finalidad, la capa M_{40} puede enfriarse por cualquier medio refrigerador adecuado, tal como el serpentín enfriador 42, en permutación térmica con agua o vapor. El vapor así generado y/o supercalentado puede usarse en el proceso. Si se desea, puede derivarse calor haciendo circular continuamente sólidos del quemador a través de medios enfriadores exteriores y de nuevo al lecho M_{40} en una forma conocida en sí misma. Una suspensión diluida de finos de esquisto agotado en gases de combustión se hace pasar por encima desde la cara mítica L₄₀ a través de un sistema 44 para separar los sólidos de los gases, que comprende uno o más ciclones y/o precipitadores eléctricos, desde los cuales los sólidos separados pueden devolverse al lecho M_{40} por la tubería 46 o desecharse por la tubería 48. Los gases de combustión esencialmente exentos de sólidos arrastrados pueden expulsarse por la tubería 50, si se desea después de recuperar el calor adecuadamente. Los sólidos adicionales del quemador pueden desecharse por la tubería 52 desde el lecho M_{40} si se desea, para un mantenimiento apropiado del equilibrio de sólidos



193381

en el sistema.

El residuo sólido de combustión virtualmente libre de carbono orgánico es retirado del fondo del lecho M₄₀ por la tubería 55 en una proporción controlada por la válvula 57. Los sólidos que pasan por la tubería 55 entran en la tubería 12, son puestos en suspensión en ella en gas fluidificante y son suministrados a la retorta 10 como se describió antes en esencia a la temperatura de la capa M₄₀. Estos sólidos pueden tener un contenido medio en carbono orgánico de aproximadamente 0 a 0,05% en peso y un contenido en carbono de carbonato de aproximadamente 5,5% en peso. Su actividad de adsorción es insignificante como resultado de la temperatura relativamente baja del quemador y del elevado contenido en carbono de carbonato de los sólidos.

La proporción de circulación de los sólidos por la tubería 12 que es aproximadamente la misma que por la tubería 35 depende de la diferencia exacta de temperatura entre el quemador 40 y la retorta 10. En las condiciones antes especificadas, puede ser de unos 15 Kgs. a 25 Kgs., por ejemplo, de 20 Kgs. por Kg. de pizarra nueva alimentada por la tubería 1.

A los técnicos y sin apartarse por ello del espíritu del invento, se les ocurrirán diversas modificaciones del sistema descrito con referencia al dibujo.

La anterior descripción y las operaciones citadas a modo de ejemplo han servido para ilustrar realizaciones específicas del invento, pero no han de entenderse como



1950

193381

limitadoras de su alcance.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 16 de Junio de 1949, bajo el núm. 99.459, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

12. - En el procedimiento de destilar minerales que contienen aceite, del tipo de la pizarra bituminosa, que se desintegran durante la destilación, en el cual los minerales subdivididos son sometidos a temperatura de destilación en forma de una masa densa muy turbulenta, fluidificada por un medio gasiforme que fluye hacia arriba, en una zona de destilación, y el calor requerido por la destilación es aportado quemando residuo sólido de la destilación, con un gas comburente, en forma de una masa fluidificada de sólidos en una zona de combustión separada a temperatura de combustión, y devolviendo residuo



193381

sólido de combustión, virtualmente a dicha temperatura de combustión, a dicha zona de destilación, la mejora que comprende mantener dicha temperatura de combustión al nivel mínimo posible para una destilación virtualmente completa de dichos minerales.

5 2º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual dicha combustión es controlada de modo que el contenido en carbono orgánico de dicho residuo sólido de destilación sea reducido al menos esencialmente por debajo de 0,7% en peso.

10 3º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual dicha temperatura de combustión es mantenida no más de unos 28º C por encima de dicha temperatura de destilación.

15 4º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 3º, en el cual dicha temperatura superior es de unos 480-a 650º C.

20 5º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual dicha temperatura de combustión es controlada de modo que el contenido en carbono de carbonato de dicho residuo sólido de la destilación quede esencialmente inalterado durante dicha combustión.

25 6º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual dicha zona de destilación comprende al menos dos fases mantenidas a una temperatura de destilación relativamente baja dentro de la gama de 450-538º C y recorridas en serie por dichos minerales.



193381

7º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 6, en el cual dicha baja temperatura es de unos 450 a 551°C y dicha temperatura de combustión es de unos 480 a 580°C.

5 8º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual dicha temperatura de combustión se mantiene a un nivel por debajo de unos 597°C, que conduce a un contenido en carbono en forma de carbonato en el esquisto quemado en exceso de 3,5% en peso.

10 9º. - El procedimiento según se reivindica en el punto 8, en el cual dicho nivel se elige de modo que dicho contenido en carbono en forma de carbonato se acerque íntimamente a la saturación completa en CO₂ de la pizarra quemada.

15 10º. - Un procedimiento para tratar minerales que contienen aceites.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 12 JUN. 1950

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poderes

Erila

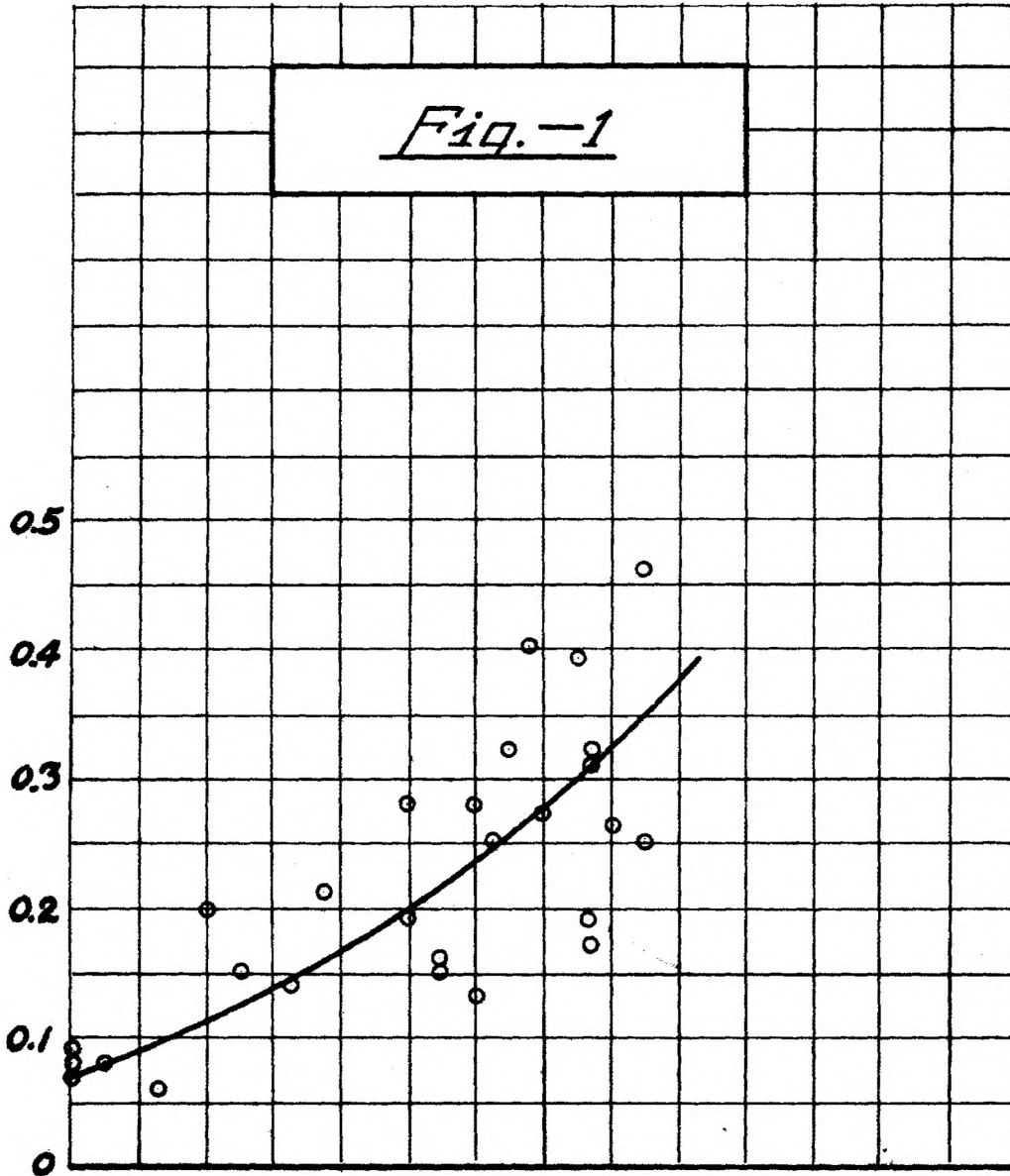
193381

12



193381


Fig.-1



1000 1040 1080 1130 1160 1200
 538 560 582 610 626 680 P. C.

P. A.
 Alberto de E. Zabala

Por Poder
Arle


 P. A.
 Alberto de Ezaburu
 For Pader

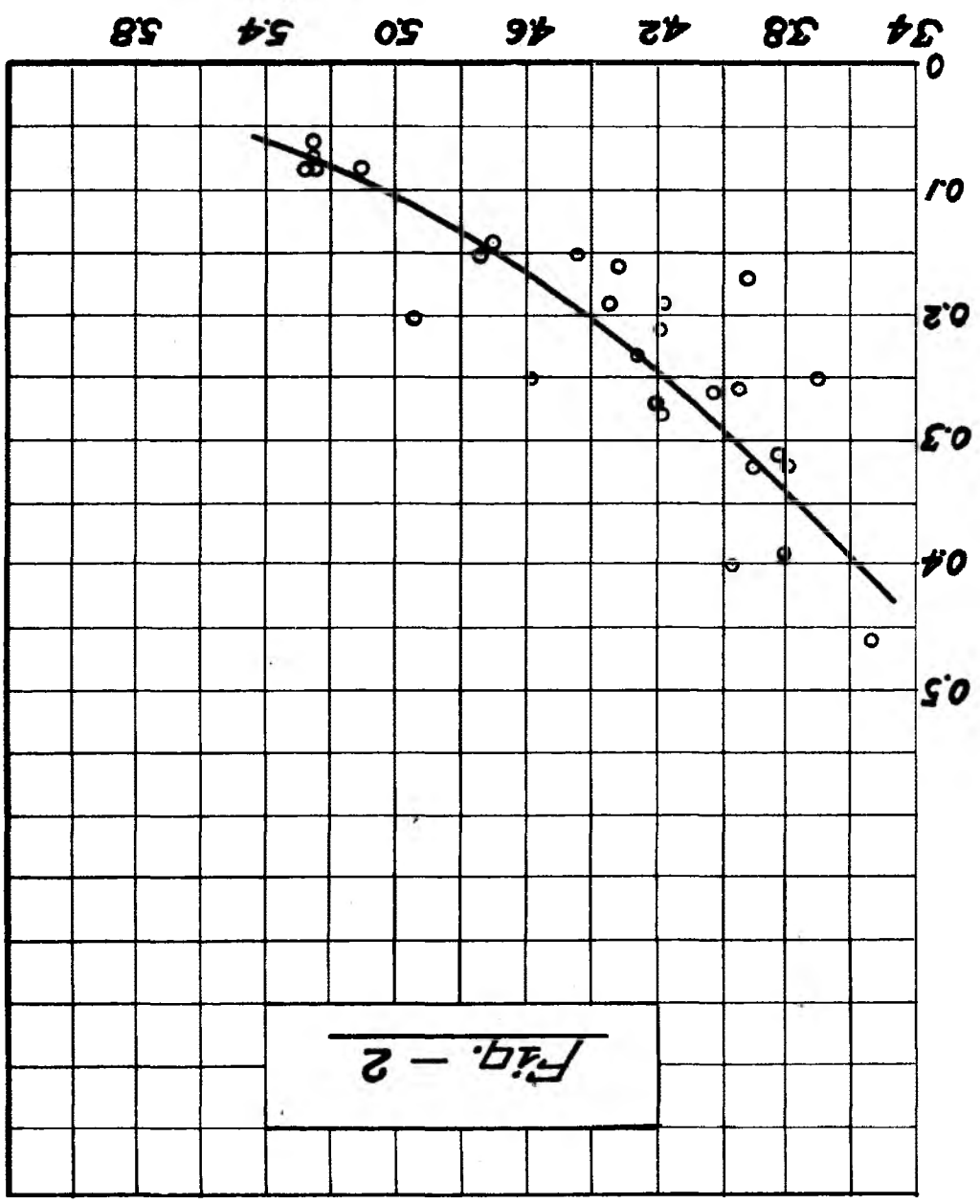


Fig. - 2

193381



12

193381

ESCALA VARIABLE. - STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY. - I/IV. -

SPAIN

TRAIN

193381

ESCALA VARIABLE.- STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.- III/IV.-

12



193381

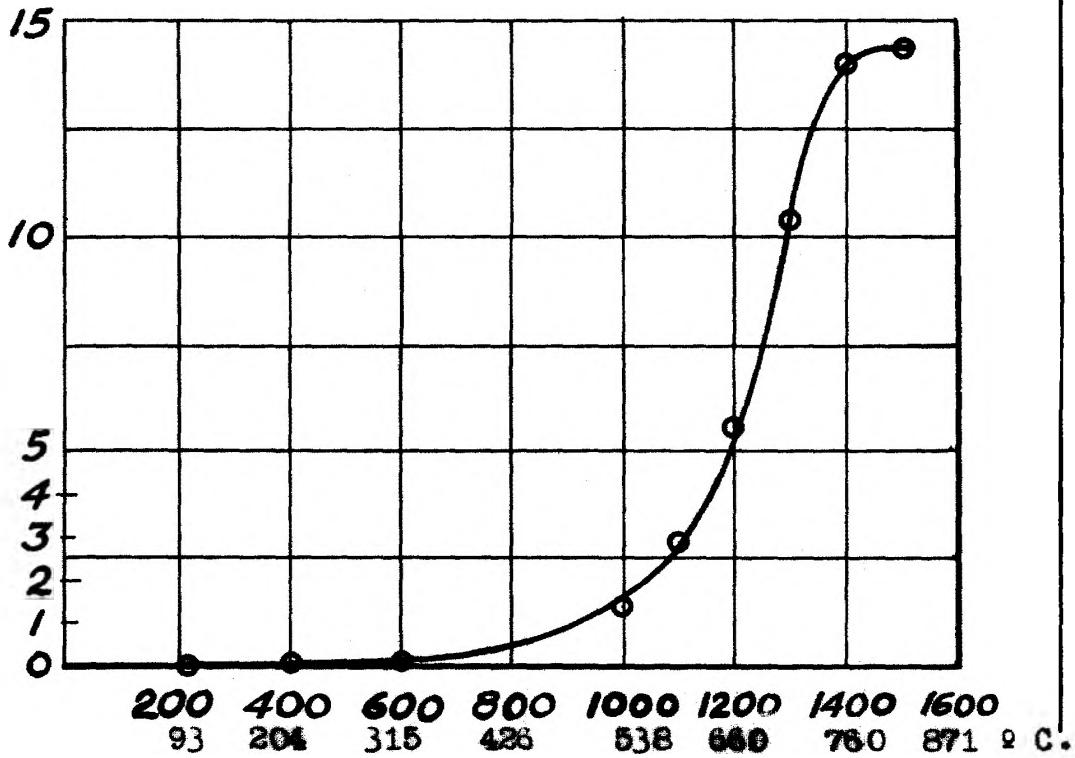


Fig. - 3

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poderes

Arli



193381

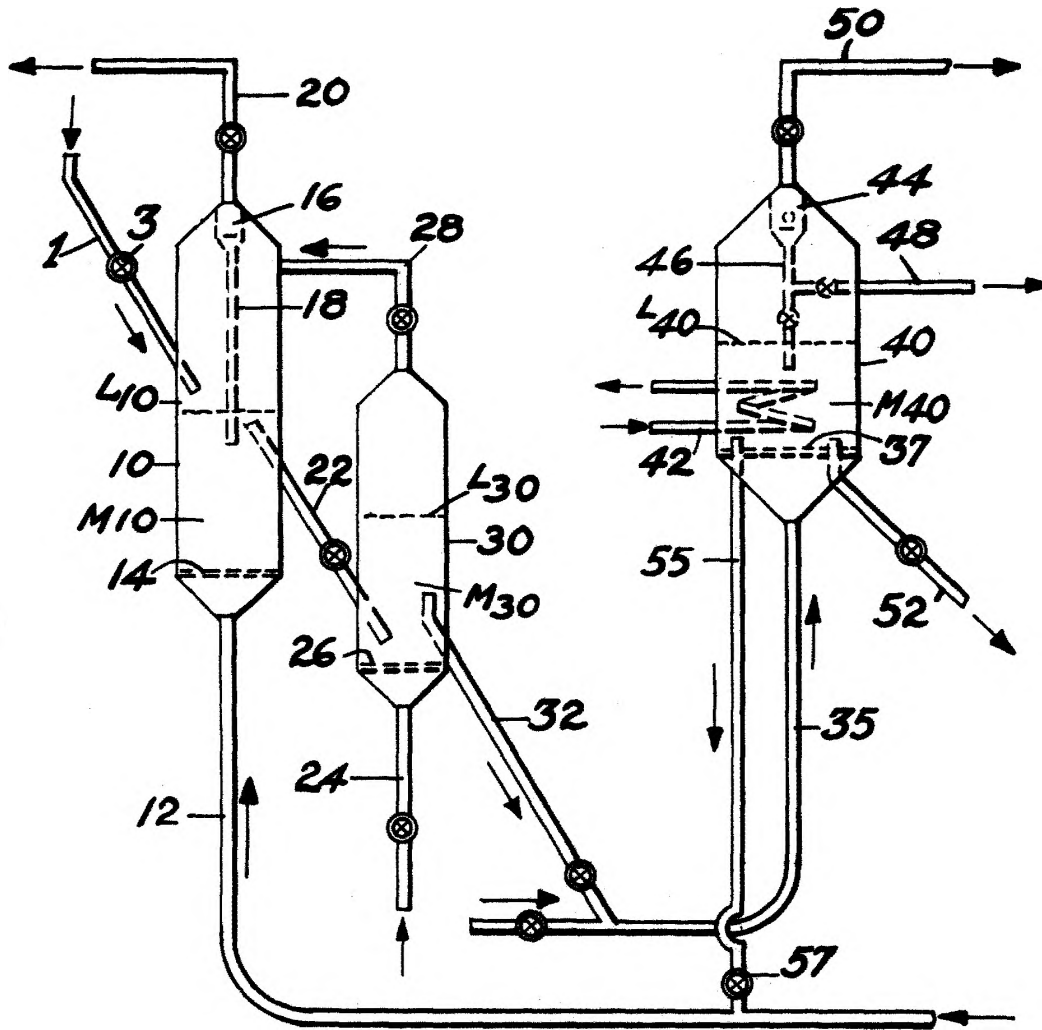


Fig. -4

P. A.
Alberto de Elizaburu
Por Poder

Arlo