

227204



227204

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AG., vormalis Meister Lucius & Brüning de nacionalidad alemana, domiciliada en Frankfurt (M) Hoechst por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS NO SATURADOS DE BAJO PESO MOLECULAR".

- - - -

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Ya se conoce una cantidad de procedimientos para obtener hidrocarburos sin saturar de bajo peso molecular haciendo reaccionar a elevadas temperaturas hidrocarburos en forma de gas o de líquido en un gas de soporte. Como gas de soporte se propuso, por ejemplo, vapor de agua. En los procedimientos conocidos, el gas de soporte era calentado de distintas maneras a elevadas temperaturas. Por ejemplo, primero se calentaba con gases de combustión una torre llena de material cerámico, una vez concluida la combustión se limpia-

5.-

10.- ba la torre de gases de combustión con gases inertes y, a con-



- tinuación, se calentaba el vapor sobre las piedras calentadas. Este procedimiento, sin embargo, tiene el inconveniente de que la temperatura del vapor no queda constante en el momento de la disociación, sino que baja en cada período hasta llegar a
- 15.- ser tan baja que la torre de calentamiento tiene que volver a ser calentada. A consecuencia de ello, se obtiene un producto de reacción de composición siempre distinta. Además, este procedimiento requiere un control muy grande y constante y va acompañado de grandes pérdidas de energía.
- 20.- Según otro procedimiento, se emplean los gases de combustión calientes de una llama de gas detonante como gas de soporte, se mezclan en una tobera con el hidrocarburo gaseoso a temperatura ambiente y presión normal y se enfrían bruscamente después de un corto tiempo de reacción. Sin embargo, este procedimiento tiene el inconveniente de que en los gases de combustión calientes de la llama de gas detonante está presente una considerable proporción de radicales de oxígeno y de radicales que contienen oxígeno, de átomos de oxígeno y de moléculas de oxígeno que reaccionan con una parte del hidrocarburo formando óxi-
- 25.- do de carbono y bióxido de carbono.
- 30.- Ahora bien, se ha comprobado que pueden evitarse todos estos inconvenientes y obtenerse hidrocarburos alifáticos sin saturar de bajo peso molecular, especialmente acetileno y/o etileno con buen rendimiento, y que al propio tiempo puede reducirse dentro de amplios límites la formación de óxido de carbono y de bióxido de carbono si se hacen reaccionar durante corto tiempo hidrocarburos gaseosos que contengan cuando menos 2 átomos de C, o hidrocarburos eventualmente precalentados, fluidos o sólidos a temperatura ambiente, en forma de gas, de líquido o de vapor,
- 35.- en una corriente de gas de combustión libre de oxígeno y que contenga hidrógeno, de elevada temperatura, en la cual se han
- 40.-



- llevado previamente en gran parte a una recombinación mediante alimentación de un gas secundario, es decir de gases menos calientes y, preferiblemente, de la misma clase, los radicales de oxígeno y oxigenados, átomos de oxígeno y moléculas de oxígeno contenidos en ella y formados por disociación de elementos del gas de combustión. El calor de recombinación que se origina al alimentarse los gases menos calientes es empleado al propio tiempo para el calentamiento del gas secundario y la energía de disociación contenida en el gas de soporte es transformada en energía cinética. En efecto, se comprobó que los radicales de oxígeno y oxigenados, átomos de oxígeno y moléculas de oxígeno presentes en el gas de soporte provocan prevalentemente la formación de óxido de carbono y bioxido de carbono durante el ulterior cracking. Sin embargo, si según la invención se eliminan del gas de soporte estos radicales, estos productos secundarios se forman en medida considerablemente inferior.

- Según una ventajosa forma de realización del procedimiento de la invención, la cantidad del hidrocarburo alimentado es calculada de forma que la temperatura del gas, después de la mezcla y reacción con el hidrocarburo o los hidrocarburos dentro del tiempo corriente de reacción, que es preferiblemente de 10^{-1} a 10^{-4} segundos, sin embargo, antes del brusco enfriamiento es aún de por lo menos 700° C.

- Si como producto principal quiere obtenerse etileno, es recomendar elegir la duración de la reacción entre 10^{-1} y 10^{-3} segundos y prever la cantidad del hidrocarburo alimentado de forma que la temperatura del gas, después de la mezcla y reacción, pero antes del brusco enfriamiento, sea aún de por lo me-



- nos 700°C. Si por el contrario se quiere obtener principalmente acetileno, es recomendable emplear una duración de reacción algo mas corta, y precisamente entre 10^{-2} y 10^{-4} segundos, y prever al propio tiempo la cantidad del hidrocarburo alimentado de forma que la temperatura del gas después de la mezcla y reacción con el hidrocarburo o los hidrocarburos, pero antes del brusco enfriamiento, sea aún de por lo menos 1000°C.
- 75.- El procedimiento según la invención puede ser aplicado de manera especialmente ventajosa sin empleo de presión exterior.
- 80.- Sin embargo, es tambien, posible realizar la pirólisis a presión aumentada o algo disminuida. Es recomendable alimentar el gas secundario a una presión de por lo menos 1 atmósfera (ata). Para la elección de esta presión es ventajoso alimentar el gas secundario por lo menos a la misma presión que tiene el gas de soporte en el punto de introducción.
- 85.- Como gas de soporte son adecuados los gases de combustión de aceites, carbón en polvo, hidrocarburos gaseosos, hidrógeno, etc., a los cuales se añade aún hidrógeno libre, siempre que no lo contengan ya. Como gas de soporte pueden también emplearse mezclas de hidrógeno con vapor de agua y óxido de carbono, eventualmente con adiciones de bióxido de carbono o pequeñas cantidades de otras sustancias no perjudiciales para la reacción, tales como las que se obtienen en la combustión de las sustancias anteriormente mencionadas y respectivamente después de adición de hidrógeno. El empleo de nitrógeno o de bióxido de carbono solos o de mezclas de gases ricos en nitrógeno o bióxido de carbono como gas de soporte no es generalmente recomendable para la obtención de acetileno. Este efecto perjudicial del bióxido de carbono es debido principalmente a que dificulta la separación de gases sucesiva. La presencia
- 90.-
- 95.-
- 100.-



de nitrógeno frena la formación de acetileno.

- Como gas secundario son tambien adecuados los gases producidos en la combustión de las materias mencionadas en el párrafo anterior. Especialmente ventajoso es el empleo de vapor de
- 105.- agua como gas de soporte y de vapor de agua y/o hidrógeno como gas secundario. Si se emplea hidrógeno como gas secundario, este puede ser introducido en el gas de soporte a una temperatura cualquiera, mientras que si por el contrario se emplea vapor de agua, es necesario que éste tenga una temperatura por lo menos
- 110.- tan alta como el punto de ebullición del agua a la presión correspondiente. Al emplear vapor de agua y, respectivamente, mezclas de vapor de agua y de hidrógeno, es sin embargo ventajoso alimentarlos a una temperatura mínima de 150°C. La cantidad del gas secundario puede oscilar dentro de amplios límites. Además,
- 115.- ella depende de la temperatura del gas de soporte y del gas secundario. En general, la cantidad del gas secundario oscila entre un 1 y un 80% y, preferiblemente, entre un 30 y un 70%, referido cada vez a la suma del gas de soporte y del gas secundario.

- Para la alimentación del hidrocarburo rigen las reglas conocidas; convenientemente es alimentado a una temperatura no superior a 400°C. para que no produzca cracking antes de la reacción. Sin embargo, el hidrocarburo puede ser inyectado también en forma líquida.
- 120.-

- En el procedimiento según la invención, el gas de soporte, como ya se ha dicho, es producido por la combustión inmediatamente anterior de una substancia combustible. Es recomendable elegir lo menor posible la distancia entre la llama que se produce entonces y la cámara de reacción, para que las pérdidas de calor por irradiación sean mantenidas lo más pequeñas posible. Convenientemente se dispone entre la llama y la zona de reacción una
- 125.-
- 130.-



tobera. Inmediatamente detrás, tiene ventajosamente lugar la mezcla del hidrocarburo con el gas de soporte.

- 135.- La importancia de la medida según la invención puede verse por ejemplo por el hecho de que en una corriente de vapor de agua caliente de 2000°C. aproximadamente 1,0% del volumen del vapor están presentes en forma de radical OH, 1,0% del volumen en forma de molécula O_2 y 0,06% del volumen en forma de átomo de oxígeno. Por el contrario, a 2850°C, temperatura de la llama de gas detonante sin adición de vapor secundario, la proporción de radicales OH es de un 11,5% del volumen, de radicales de O del 4,5% y la de moléculas de O_2 del 5,8%.

Naturalmente, el presente procedimiento es aplicado con ventaja tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura del gas de combustión.

- 145.- Se ha descrito ya el procedimiento de mezclar un gas de soporte sobrecalentado con metano, etano o propano caliente en una tobera, haciéndolo luego reaccionar en un reactor. El gas de soporte tenía antes de la mezcla una temperatura de unos 2200°C. y en el momento de la mezcla una temperatura de unos 1650°C. Ahora bien, a esta temperatura de 2200°C. son aún presentes notables cantidades de radicales de oxígeno u oxigenados, de átomos de oxígeno y de moléculas de oxígeno, lo que favorece la formación de óxido de carbono procedente de los hidrocarburos que se quieren transformar. Además, los gases para transformar son previamente calentados antes aún de la mezcla a una temperatura de unos 1000°C y más sobre cuerpos calientes de relleno, verificándose un neto cracking. Debido a estas elevadas temperaturas de precalentamiento y del tipo especial de precalentamiento de los mencionados hidrocarburos para transformar, con el cual los cuerpos de relleno enfriados son bombeados para su calentamiento



en un segundo recipiente, este procedimiento resulta muy complicado y puede practicamente ser empleado solo para los mencionados hidrocarburos gaseosos a temperatura ambiente.

Ejemplo 1

- 165.- a).- Con los gases de combustión calientes producidos por combustión de 26 m³/h de hidrogeno con 12 m³/h de oxigeno se mezcla tanto etileno que la temperatura en la zona de reacción sea de 1100-1300°C. aproximadamente. Después de un tiempo de permanencia de aproximadamente 0,005 segundos, se enfrían bruscamente los gases de reacción.
- 170.- b).- Se hacen reaccionar las mismas cantidades de hidrogeno, oxigeno y etileno como bajo A), pero los gases de combustión son mezclados con 9 Kgs/h de vapor de agua antes de la mezcla con etileno.
- 175.- c).- Se hacen reaccionar las mismas cantidades de hidrogeno, oxigeno y etileno como bajo A) y B), pero los gases de combustión son mezclados con 35 Kgs/h de vapor de agua antes de su mezcla con etileno.

180.- Los resultados de estos ensayos estan reunidos en la siguiente Tabla. Los análisis revelaron en porcentajes volumétricos:

	A	B	C
	sin vapor de agua	con 9 Kgs/h de vapor de agua.	con 35 Kgs/h de vapor de agua.
185.- CO ₂	2,3	1,6	0,4
C ₂ H ₂	14,2	22,2	22,0
C ₂ H ₄	4,2	9,8	20,8
CO	14,0	8,2	4,9
190.- H ₂	62,3	52,8	48,0
CH ₄	3,0	5,4	3,9

Ejemplo 2

195.- X A los gases de combustión calientes producidos por la combustión de 27,5 Nm³/h de hidrógeno y 13,5 Nm³/h de oxígeno se añaden primero 19,5 Kgs. de vapor de 180° e inmediatamente después tanta gasolina (zona de ebullición 50 - 220°, sobrecalentada a 350°) que la temperatura en la zona de reacción sea 1100-1300°C. Después de una duración de permanencia de los componentes en la zona de reacción de 0,002 segundos, se enfría bruscamemente.

200.- De la gasolina añadida se formó en un 95% un producto gaseoso de la siguiente composición (% volumétrico);

205.- 0,8 CO₂, 17,0 acetileno, 0,8 hidrocarburos superiores sin saturar, 14,9 etileno, 9,1 óxido de carbono, 44,8 hidrogeno y 12,6 hidrocarburos saturados, prevalentemente metano.

Ejemplo 3

210.- A los gases de combustión calientes producidos por la combustión de 27,5 Nm³/h de hidrógeno y 13,5 Nm³/h de oxígeno se añaden 3 Kgs/h de vapor de 180° e inmediatamente después lo necesario de una fracción de petróleo (zona de combustión 54-360°, sobrecalentada a 400°) para que la temperatura en la zona de reacción sea de 1100-1300°. Después de una duración de permanencia de los componentes en la zona de reacción de 0,002 segundos, se procede a un brusco enfriamiento.

215.- De la fracción de petróleo añadida se formó en un 78,5% un producto gaseoso de la siguiente composición (% volumétrico):

220.- 2,1 CO₂, 15,1 acetileno, 0,8 hidrocarburos superiores sin saturar, 11,8 etileno, 9,9 óxido de carbono, 47,5 hidrogeno, 12,8 hidrocarburos saturados.

Ejemplo 4

225.- Se hacen reaccionar en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3 las mismas cantidades de hidrógeno, oxígeno e hidrocarburo de la misma fracción de petróleo (54-360 $\frac{1}{2}$), pero los gases de combustión son mezclados con 19,5 Kgs/h de vapor de agua antes de su mezcla con el hidrocarburo.

De la fracción de petróleo añadida se formó en un 76% un producto gaseoso de la siguiente composición (% volumétrico) :

230.- 1,6 CO₂, 17,5 acetileno, 13,9 etileno, 8,8 óxido de carbono, 45,6 hidrógeno, 12,6 hidrocarburos saturados.

REIVINDICACIONES

235.- 1).- Procedimiento para la obtención de hidrocarburos no saturados de bajo peso molecular y, especialmente, de acetileno y/o etileno, mediante una corta reacción de hidrocarburos conteniendo 2 átomos de carbono por lo menos en una corriente de gases de combustión libre de oxígeno e hidrogenada de elevada temperatura, caracterizado por el hecho de que los radicales de oxígeno y oxigenados disociados, átomos de oxígeno y moléculas de oxígeno contenidos en el gas de combustión caliente son recombinados en gran parte mediante alimentación de gases menos calientes, preferiblemente de la misma clase, y se introducen luego en estos gases calientes de soporte los hidrocarburos eventualmente precalentados.

245.- 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de preverse la cantidad del hidrocarburo alimentado de forma que la temperatura del gas, después de la mezcla y reacción con el hidrocarburo o los hidrocarburos dentro del tiempo corriente de reacción (que es preferiblemente de 10⁻¹ a 10⁻⁴ segundos), pero antes del brusco enfriamiento, es todavía de por lo menos 700 $\frac{1}{2}$ C.

250.-



- 255.- 3).-Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de que para la obtención de etileno como producto principal, la cantidad del hidrocarburo alimentado es prevista de modo que la temperatura del gas, después de la mezcla y reacción con el hidrocarburo o los hidrocarburos dentro del tiempo corriente de reacción (que es preferiblemente de 10^{-1} a 10^{-3} segundos), pero antes del brusco enfriamiento, es todavía de por lo menos 700°C .
- 260.- 4).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que para la obtención de acetileno como producto principal, la cantidad de hidrocarburo alimentado es prevista de modo que la temperatura del gas, después de la mezcla y reacción con el hidrocarburo o los hidrocarburos dentro del tiempo corriente de reacción (que es preferiblemente de 10^{-2} a 10^{-4} segundos), pero antes del brusco enfriamiento, es todavía de por lo menos 1000°C .
- 265.- 5).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que la reacción es realizada aproximadamente a presión atmosférica.
- 270.- 6).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que el gas secundario es alimentado a una presión de por lo menos 1 atmósfera.
- 275.- 7).-Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por el hecho de que el gas secundario añadido al gas caliente de combustión es hidrogeno y/o vapor de agua, teniendo el hidrogeno una temperatura cualquiera y el vapor de agua (y, respectivamente, la mezcla de vapor de agua e hidrogeno) una temperatura por lo menos igual a la del punto de ebullición a la presión empleada y, preferiblemente, de por lo menos 150°C .
- 280.- 8).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), carac-

227204



terizado por el hecho de que el gas secundario es empleado en una cantidad del 1 - 80%, y, preferiblemente, del 30 - 70%, referida a la suma del gas de soporte y del gas secundario.

- 285.- 9).-Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por emplearse un gas de soporte constituido prevalentemente de vapor de agua, eventualmente en mezcla con pequeñas cantidades de oxido de carbono y/o de bióxido de carbono.
- 290.- 10).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por el hecho de que el gas de combustión pasa por una tobera entre la llama de combustión y la zona de reacción.
- 11).-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HIDROCARBUROS NO SATURADOS DE BAJO PESO MOLECULAR.

Esta Memoria consta de 11 hojas mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 14 de junio de 1.956

Caruabanda