

PATENTE DE INVENCION

III-38  
MAR. 1905



256295

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de descomposición térmica de hidrocarburos en hidrocarburos menos saturados, especialmente acetileno y olefinas".

=====

*Solicitante:* SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS CHIMIQUES  
DU MARLY, entidad belga, residente en 4, Boulevard  
Piercot, LIEGE, Bélgica.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento de descomposición térmica de hidrocarburos en hidrocarburos menos saturados, en particular el acetileno y el etileno.

5. Para preparar acetileno partiendo de metano



256295 MAR 1987

- o de mezclas gaseosas ricas en metano, tales como el gas natural, se somete a estas últimas a una combustión parcial, sirviendo las calorías desprendidas por la combustión de una parte del hidrocarburo para la pirolisis de la otra parte del hidrocarburo. Si se desea obtener rendimientos elevados de acetileno, es importante regular, por una parte, la temperatura y, por otra parte, la duración de la pirolisis del hidrocarburo. En efecto, a temperaturas elevadas, estas reacciones no se equilibran y continúan evolucionando en función del tiempo con degradación de los hidrocarburos no saturados formados en la primera fase. Es por esto que en el caso de pirolisis de hidrocarburos en acetileno por combustión parcial, la duración de la reacción debe estar comprendida entre 0,001 y 0,005 de segundo y es función principalmente de la naturaleza del hidrocarburo y de las características de la cámara de reacción.

- La duración de la pirolisis de los hidrocarburos se limita sometiendo los gases formados a un enfriamiento brusco hasta una temperatura tan baja como de 500 a 600°C., temperatura a la cual los hidrocarburos no saturados se fijan en su estado del momento, sin posibilidad de evolución ulterior. Generalmente, este enfriamiento brusco se realiza por inyección o pulverización de agua fría en los gases calientes.

- Por este procedimiento de combustión parcial, los gases de pirolisis obtenidos partiendo del metano o de gases ricos en metano, contienen alrededor del 8 al 9% de acetileno, siendo principalmente estos tantos por ciento función de las temperaturas de precalentamiento

5 MAR. 1960



256295

del hidrocarburo y del oxígeno. Los gases de pirolisis obtenidos no contienen etileno prácticamente ni otro hidrocarburo olefínico.

5. Industrialmente, resulta ventajoso disponer de un procedimiento que permita obtener a la vez acetileno e hidrocarburos olefínicos, que son las materias que tienen más valor para las síntesis químicas.

10. Se han propuesto ya algunos procedimientos para la producción simultánea de acetileno y de olefinas por inyección de hidrocarburos en gases calientes resultantes de una combustión de hidrógeno (o gas rico en hidrógeno) por oxígeno.

15. El procedimiento de este invento permite también obtener tanto acetileno como etileno, pero, contrariamente a los procedimientos anteriores, no precisa del empleo de combustible ni de comburente complementario, lo que tiene como resultado una mejora muy importante del balance térmico del conjunto de operaciones de pirolisis.

20. El procedimiento consiste esencialmente en sacar provecho de las calorías contenidas en los gases de pirolisis obtenidos por combustión parcial del metano, o de gas rico en metano, llevando a cabo una segunda reacción de descomposición térmica de hidrocarburo que se inyecta en estos gases calientes de combustión parcial que han alcanzado su equilibrio máximo en acetileno.

30. Se ha propuesto ya el sacar parte del calor sensible de mezclas gaseosas, resultantes de un tratamiento térmico de hidrocarburos, a fin de pirolizar



256295

- otra cantidad de hidrocarburos, idénticos o diferentes de los primeros. Es por esto por lo que, en los productos gaseosos obtenidos de la pirolisis de gas natural en hidrógeno, se inyectan nuevas cantidades de gas natural
5. para aumentar la producción de hidrógeno (Patente francesa 730.242). También se ha indicado que si en los gases calientes de descomposición térmica de hidrocarburos en acetileno, se inyecta una sustancia susceptible de ser craqueado, se la pueda craquear, con formación
10. de hidrocarburos olefínicos (Patente belga 576.148).

Sin embargo, en la práctica industrial se ha observado que deben realizarse ciertas condiciones funcionales si se desea obtener un grado óptimo de transformación, en etileno y otras olefinas, del hidrocarburo inyectado en los gases calientes de combustión parcial,

15. realizando a la vez un enfriamiento rápido de estos últimos para estabilizar el acetileno que contienen.

El procedimiento de este invento consiste en efectuar la combustión de metano, o de gas rico en metano,

20. tal como el gas natural, con una cantidad de oxígeno inferior a la que produce una combustión completa del hidrocarburo de partida, durante un tiempo de 0,001 a 0,005 de segundo; mezclar después los gases calientes de combustión parcial, que contienen acetileno, con

25. un hidrocarburo líquido, previamente vaporizado y precalentado, que contenga de 3 a 7 átomos de carbono por molécula, inyectando estos vapores de hidrocarburo en varios chorros por medio de numerosas aberturas que tienen cada una un eje que forma un ángulo de 10 a 30°

30. con respecto a la dirección radial de la cámara de

256295



5. pirolisis; estos chorros son perpendiculares a la dirección de salida de los gases de combustión parcial; después, pasado un tiempo suficiente para la pirolisis de estos hidrocarburos en etileno, enfriar los gases resultantes de estos dos tratamientos térmicos sucesivos, por inyección transversal de un fluido frío en estos gases.

10. Mediante esta segunda reacción de descomposición térmica, fuertemente endotérmica, se realiza al mismo tiempo el enfriamiento (temple químico) de los gases de combustión parcial, de modo que se obtienen rendimientos elevados de acetileno, térmicamente, estabilizada con una producción importante de hidrocarburos olefínicos.

15. Para reducir el consumo de metano y de oxígeno, es preciso calentar previamente al máximo los reactivos de la primera reacción, o reacción de combustión parcial, reduciendo a la vez a un mínimo el conjunto de las pérdidas térmicas del quemador, con objeto de disponer de un máximo de calorías procedentes de esta primera reacción, para llevar a cabo la segunda reacción de pirolisis. Además, estas reacciones deben ser homogéneas, en el tiempo y en el espacio, para que, en cualquier punto de una sección transversal, el estado de evolución reaccional sea idéntico.

25. Un modo preferido de aplicación de este invento, que permite alcanzar condiciones que llevan a una transformación máxima en acetileno y etileno, es el que se describe a continuación.

30. El oxígeno y el metano, previamente calentados a 650-700°C. se mezclan y se introducen en una cámara de reacción en la que se realiza la combustión parcial.

25600

50 MAR 1950



- Alrededor de los  $2/3$  del metano son quemados por el oxígeno en una reacción exotérmica; el resto se transforma en acetileno. El caldeo previo a que se someten los reactivos de partida, tiene por efecto
5. reducir el número de calorías a suministrar para esta reacción exotérmica, y de reducir así el consumo de oxígeno y de metano. En estas condiciones, sin embargo, la mezcla de los reactivos tiene tendencia a inflamarse espontáneamente, después de un período de inducción
  10. relativamente corto, al final del cual se produce la ignición. Este período es desde luego tanto más corto cuanto más elevado es el caldeo previo. Es pues necesario realizar la mezcla y la distribución de los reactivos gaseosos en un tiempo inferior al período de inducción
  15. correspondiente al caldeo previo previsto, a saber, 5 a 10 milisegundos a  $700^{\circ}\text{C}$ ., evitando desde luego, el retorno de llamas. Para ello, se realiza la mezcla de los reactivos utilizando un haz de tubos, o sea un haz de mezcladores elementales, de sección reducida y constante. El
  20. metano previamente caldeado se conduce al extremo de cada uno de estos tubos en los que se introduce luego el oxígeno por una serie de orificios periféricos. Así se facilita, multiplicándola, la función de mezcla que se efectúa de modo sencillo, con el máximo de eficacia
  25. en el mínimo de tiempo. El dispositivo de mezcla, que sirve igualmente para la distribución de los reactivos gaseosos mezclados en la cámara de combustión, es de acero refractario, posee una conductividad térmica lo más elevada posible y no contiene dispositivo alguno
  30. de enfriamiento. Se aprovechan así al máximo las calorías



introducidas por el caldeo previo de los reactivos.

Un tipo de mezclador-distribuidor especialmente adecuado para el procedimiento de acuerdo con este invento, es el que se describe en la patente belga 576.950, (correspondiente a la patente española nº                   ), de los

5.                   mismos solicitantes .

Los reactivos gaseosos se mezclan así de modo homogéneo y se distribuyen uniformemente en la cámara de reacción, donde se realiza la combustión parcial en llamas. La duración de reacción debe ser inferior a 0,01 de segundo, y estará comprendida con preferencia entre 0,001 y 0,005 de segundo.

- 10.

En los gases calientes a 1.400°C. aproximadamente resultantes de esta combustión parcial y que contienen acetileno, se inyecta un hidrocarburo líquido previamente vaporizado y previamente caldeado, descomponible a temperatura inferior a 1.400°C. Esta inyección se realiza en varios chorros de gran penetración, por numerosos orificios de pequeño diámetro, cuyo eje de inyección forma un ángulo de 10 a 30° con respecto a la dirección radial. Estos chorros están situados en un mismo plano, perpendicular a la dirección de salida de los gases de combustión parcial. Así se obtiene una mezcla rápida de estos gases y del hidrocarburo a pirolizar. Este último experimenta una reacción endotérmica de descomposición pirolítica especialmente en etileno, a expensas de las calorías contenidas en los gases de combustión parcial. Estos últimos experimentan así un enfriamiento brusco, con estabilización térmica del acetileno que contienen.

15.

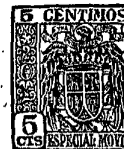
20.

25.

30.

Esta segunda reacción de pirolisis se realiza

256



- en una cámara metálica cuya superficie interior de la pared está protegida por una pantalla de agua, contra los depósitos de carbono y de otras materias alquitranosas. De preferencia esta protección de la pared se
5. lleva a cabo, formando una pantalla de vapor de agua a partir del borde superior de la pared, en el nivel de inyección del hidrocarburo a pirolizar; este vapor de agua forma luego a lo largo de la pared, una pantalla continua y homogénea de agua, a consecuencia del efecto
10. de enfriamiento ejercido por esta pared metálica con circulación exterior de agua. Este procedimiento se describe en la solicitud de patente nº 256.233, de los mismos solicitantes.

- Después de esta segunda reacción de pirolisis,
15. se obtiene un gas que contiene acetileno y etileno, que se somete a un enfriamiento brusco, físico, por inyección transversal de agua antes del envío a un tratamiento ulterior de separación de los constituyentes.

#### EJEMPLO

20. En un horno de combustión parcial de hidrocarburos en acetileno, tal como el descrito en la patente belga 576.950, (correspondiente a la patente española nº ) de los mismos solicitante, se introduce una mezcla de 160 Nm<sup>3</sup>/h. (medidos a 0°C. y
25. 760 mm. de mercurio) de oxígeno de 97% de pureza, y de 325 Nm<sup>3</sup>/h. de metano; estos reactivos se calientan previamente a 685°C. Del mismo modo se introducen 20 Nm<sup>3</sup>/h. de oxígeno piloto.

- La cámara de combustión parcial tiene un
30. diámetro de 200 mm. y en ella se verifica la reacción



256295

de transformación del metano en acetileno, por combustión parcial de la mezcla homogénea de metano y de oxígeno repartida de modo uniforme, por una rejilla de distribución en la cámara de combustión.

5. A una distancia de 350 mm. de esta rejilla de distribución se inyectan 150 kg/h. de vapor de nafta, mezclado a 40 m<sup>3</sup>/h. de vapor de agua, según un plano perpendicular al de salida de los gases calientes de combustión parcial. Esta inyección se realiza por 25

10. aberturas de un diámetro de 3 mm., formando el eje de cada una de ellas un ángulo de 15° con respecto a la dirección radial. Estas aberturas están simétricamente distribuidas a lo largo de la periferia de la cámara de combustión parcial.

15. Los vapores de nafta y los gases calientes de combustión parcial, se mezclan rápidamente y de modo íntimo, y estos vapores se pirolizan principalmente en hidrocarburos olefínicos, en una cámara de pirolisis prolongación de la cámara de combustión parcial y que

20. tiene el mismo eje que ésta.

La nafta inyectada es una mezcla constituida principalmente por hidrocarburos de 5 a 7 átomos de carbono y tiene una temperatura de ebullición de 40 a 115°C. Se la mezcla con vapor de agua y se la calienta

25. previamente a unos 620°C. antes de la inyección en los gases de combustión parcial.

Quando se enfrían los gases de combustión parcial por inyección de agua fría (temple físico) en lugar de inyectar estos vapores de nafta, se obtienen

30. 52,5 kg/h. de acetileno (medido en acetileno puro).



256205

Con inyección de los vapores de nafta, es decir, por temple químico de los gases de combustión parcial y luego temple físico por el agua de los productos obtenidos en el extremo de la cámara de pirolisis, se obtienen, por hora, 53,3 kg. de acetileno, 19,4 kg. de etileno, 16,2 kg. de propileno y 6,7 kg. de buteno.

Esta inyección de nafta se realiza a una distancia de 350 mm. de la rejilla de distribución, lo cual corresponde a una duración de combustión parcial de 0,002 a 0,003 de segundo.

Otros ensayos realizados modificando el nivel de inyección de la nafta, han demostrado que los rendimientos en hidrocarburos no saturados eran menos elevados. Así es como por la inyección a una distancia notablemente inferior a 350 mm., una parte de la nafta inyectada se quema y no se piroliza, con lo cual se reduce el rendimiento en hidrocarburos olefínicos lo mismo que en acetileno. Por otra parte, si la duración de combustión parcial es demasiado prolongada, el rendimiento en acetileno disminuye; una parte de este acetileno se descompone en negro de carbono e hidrógeno.

Cuando se modifica el ángulo de inyección (inferior a  $10^\circ$  o superior a  $30^\circ$  con respecto a la dirección radial), la mezcla de los vapores de nafta y de gases calientes de combustión parcial, no es homogénea, y se ha observado que una parte importante de esta nafta no se piroliza, y que la proporción de hidrocarburos aromáticos en los productos de pirolisis, aumenta a expensas del contenido de hidrocarburos olefínicos.

256295

N O T A



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 13 de marzo de 1959, nº 8792/59, acogiendo por lo tanto a los
  10. beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de descomposición térmica de hidrocarburos en hidrocarburos
  15. menos saturados, especialmente acetileno y olefinas"; caracterizándose por lo siguiente:
    - 1º.- Procedimiento de descomposición térmica de hidrocarburos en hidrocarburos menos saturados, especialmente acetileno y olefinas, caracterizado por
    20. realizar la combustión de metano o de gas rico en metano, tal como el gas natural, con una cantidad de oxígeno inferior a la que produce una combustión completa del hidrocarburo de partida, durante un período de 0,001 a 0,005 de segundo, en mezclar luego los gases calientes
    25. de combustión parcial, que contienen acetileno, con un hidrocarburo líquido, previamente vaporizado y precalentado, que contenga de 3 a 7 átomos de carbono por molécula, inyectando estos vapores de hidrocarburo en una serie de chorros por numerosas aberturas, cada una de las cuales
    30. tiene un eje que forma un ángulo de 10 a 30º con respecto

3 MAR. 1960



25 13 280

a la dirección radial de la cámara de pirolisis; estos chorros son perpendiculares a la dirección de movimiento de los gases de combustión parcial; luego, después de un tiempo suficiente para la pirolisis de este hidrocarburo en etileno, el enfriar los gases resultantes de estos dos tratamientos térmicos sucesivos, por inyección transversal de un fluido frío en estos gases.

5. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el metano o el gas rico en metano y el oxígeno, se calientan previamente fuertemente, luego se mezclan íntimamente y se reparten de modo uniforme en la cámara de combustión, en un intervalo de tiempo no superior a 10 milisegundos.

10. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la duración de la combustión parcial del metano o del gas rico en metano, está comprendida entre 0,001 y 0,005 de segundo.

15. 4º.- Procedimiento de descomposición térmica de hidrocarburos en hidrocarburos menos saturados, especialmente acetileno y olefinas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 5 MAR. 1960

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES  
PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY.

J. GÓMEZ ACEBO Y NOGA  
P.R.