

A. 53.038 Case A  
D. 50.981-F- MB (LJR)



265356

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INTRODUCCION

formulada el 3 de Marzo de 1.961, con el Número 265.356

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 135 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MONOXIDO DE CARBONO E  
HIDROGENO"

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de monóxido de carbono e hidrógeno a partir de combustibles carbonados, mediante la reacción con oxígeno.

La formación de monóxido de carbono e hidrógeno, mediante la oxidación parcial de combustibles carbonados, es un método muy económico de obtener estos gases. En el proceso de oxidación parcial, un combustible carbonado, por ejemplo, carbón, aceite mineral o gas natural, se hace reaccionar con un gas que contenga oxígeno, en una zona de reacción cerrada, compacta, a una temperatura autógena en el intervalo desde unos 980°C a 1925°C, de pre-



205356

ferencia, de 1200°C a 1537°C, aproximadamente. En general, es conveniente la calefacción previa de los productos reaccionantes. La zona de reacción se halla libre de relleno y de catalizador y tiene una superficie interior mínima. La zona de reacción se mantiene a una presión por encima de unos 7 kg/cm<sup>2</sup> y puede ser tan elevada como 42 kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente. Puede introducirse vapor en la zona de reacción para ayudar a la dispersión del combustible en el reactor, para ayudar a controlar la temperatura de reacción, y como reaccionante para aumentar la cantidad relativa de hidrógeno producido. El producto está formado esencialmente por monóxido de carbono e hidrógeno y contiene cantidades relativamente pequeñas de vapor de agua, de dióxido de carbono y sólidos carbonados arrastrados. Estos sólidos carbonados se hallan en forma de partículas de carbón muy finas y parece que contienen algo de oxígeno adsorbido químicamente que hace que las partículas se humedezcan con facilidad con agua.

La cantidad de oxígeno sin combinar, introducida en la zona de reacción, se limita de forma que se obtengan rendimientos máximos de monóxido de carbono e hidrógeno. Puede emplearse en el proceso aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno esencialmente puro. En la rectificación del aire, puede obtenerse con facilidad oxígeno de pureza elevada. Las instalaciones comerciales de oxígeno, capaces de producir grandes cantidades de oxígeno de pureza elevada, producen típicamente corrientes de oxígeno que contienen más de 95 moles por ciento de oxígeno y se prefiere, en general, oxígeno de esta pureza.

Los gases producidos, que salen de la fase de producción de gas, contienen una gran cantidad de calor sensible. Este calor puede emplearse para convertir agua en vapor. Por ejemplo, si el gas de síntesis ha de pasar a un proceso que requiera más vapor,

205356



5 por ejemplo, un proceso de transformación de gas de agua, puede originarse vapor introduciendo agua directamente en los gases salientes del generador de gas. Cuando no se desee mezclar vapor con la corriente de gas de síntesis, puede recuperarse calor del producto saliente del generador de gas haciendo pasar los gases por cambiadores de calor o calderas de recuperación de calor. El vapor para su empleo en el proceso o como fuente de energía se produce, convenientemente, en dichas calderas de recuperación de calor. La calefacción previa de las corrientes del proceso, 10 por ejemplo, del combustible para la fase de generación del gas, puede efectuarse en los cambiadores de calor. Cuando los gases producidos se enfrían por un cambio de calor indirecto, es preferible enfriar los gases solamente a una temperatura por encima del punto de rocío a la presión existente, para evitar el ensuciamiento de las superficies de transferencia del calor, origina- 15 da por la condensación de agua y adherencia del carbón arrastrado.

El carbón arrastrado se elimina eficazmente de los gases producidos poniendo en contacto el gas de síntesis, enfriado, con 20 agua en un aparato de contacto gas-líquido, por ejemplo, torres de pulverización, torres de burbujeo, torres de compartimentos o con relleno. El enfriamiento del gas de síntesis puede efectuarse también en la zona de lavado, vaporizando una parte del agua de lavado, enfriando el agua de lavado o de ambas formas. 25 Es conveniente mantener el contenido en sólidos del agua en la zona de lavado a un valor menor de un 2% en sólidos y, de preferencia, un 1% en sólidos para que pueda impulsarse satisfactoriamente con una bomba. El contenido en sólidos se controla separando una parte de la dispersión de sólidos de la parte inferior de la zona de lavado, separando los sólidos de la misma 30

265356



5 y devolviendo el agua clarificada a la parte superior de la zona de lavado. Como la cantidad de dispersión que debe tratarse para la eliminación de sólidos para una determinada velocidad de producción de carbón varía inversamente con el contenido en sólidos de la dispersión, se prefiere mantener el contenido en sólidos de la dispersión separada de la parte inferior del lavado aproximadamente en un 1%. Sin embargo, un lavado eficaz puede precisar proporciones de líquido superiores a la cantidad de líquido necesaria para poner en suspensión el carbón separado, y, por lo tanto, una parte de la dispersión de sólidos puede reciclarse para proporcionar suficiente líquido de lavado. La temperatura de la dispersión separada de la zona de lavado se mantiene de modo conveniente a una temperatura elevada para facilitar las fases posteriores del proceso. La temperatura de lavado puede, desde luego, no ser mayor que el punto de ebullición del agua a la presión existente. Puede mantenerse en la zona de lavado una diferencia de temperatura considerable introduciendo agua de lavado enfriada por la parte superior de la zona de lavado, de manera que los gases lavados limpios salgan a una temperatura relativamente baja y con un contenido correspondientemente bajo en vapor de agua. Es conveniente que el lavador funcione a presión elevada, es decir, prácticamente a la presión del generador de gas, permitiendo la caída de presión a través de los tubos y de la instalación cambiadora de calor. El empleo de presiones elevadas hace posible la utilización de temperaturas relativamente elevadas en la zona de lavado, proporciona ventajas para las fases posteriores de separación del carbón y proporciona el gas producido para su empleo con un mínimo de compresión.

30 La separación del carbón de los productos gaseosos de oxidación parcial en forma de dispersión carbón-agua produce grandes

265356



volúmenes de agua que contienen, aproximadamente, 1% de carbón.

Por motivos económicos y para evitar la contaminación del agua, es preciso que el carbón se separe al menos de la mayor parte del agua para permitir que ésta pueda ser utilizada nuevamente y la recuperación del carbón en una forma utilizable. Un método conveniente de separación es llevar el carbón a un aceite, poniendo en contacto íntimamente la dispersión de agua con un aceite que efectúe la separación del agua clarificada y de una suspensión de carbón en aceite. La capa de agua clarificada puede contener algunos sólidos residuales o puede ser limpia. Debe entenderse que el término "clarificado", tal como se utiliza aquí, debe interpretarse en su más amplia acepción, designando el agua con un contenido reducido en sólidos. El agua clarificada es apropiada para ser utilizada nuevamente en el proceso, y la suspensión de carbón en aceite es adecuada para su empleo en la producción de gas adicional o como combustible para el horno o caldera, que suministre calor para la precalentación de los productos reaccionantes o para la producción de vapor. Los hidrocarburos tienen una capacidad relativamente elevada para los sólidos carbonosos en comparación con el agua. Suspensiones de carbón en hidrocarburos líquidos, que pueden impulsarse con una bomba, pueden ser producidas poniendo en contacto la dispersión acuosa con una cantidad de aceite, de al menos 5 veces el peso del carbón dispersado. Es preferible poner en contacto la dispersión acuosa con una cantidad de hidrocarburo en el intervalo de unas 10 a 30 veces el peso del carbón contenido en la dispersión.

Entre los hidrocarburos apropiados para la separación de carbón, a partir de dispersiones acuosas, de acuerdo con este invento, se incluyen hidrocarburos líquidos que tengan densidades de 20° API y superiores, por ejemplo, butanos, pentanos, hexa-



265356

nos, benzol, toluol, gasolina natural, gasolina, nafta, gas-oil, sus mezclas y análogos. Los hidrocarburos que tienen densidades inferiores a 20° API se ha encontrado que no son adecuados, ya que la suspensión carbón-aceite formada no se separa del agua, sino que forma una emulsión aceite-agua. El tratamiento con agentes típicos para deshacer la emulsión líquida, se ha encontrado que es ineficaz para deshacer las emulsiones formadas con aceite de una densidad menor a 20° API. La estabilidad de la emulsión formada se debe, probablemente, a la pequeña diferencia de densidad de las fases de aceite y de agua y a la tendencia del aceite a formar una emulsión. La presencia de carbón, que tiene una densidad de, aproximadamente, 1,8 g/centímetros cúbicos en el aceite tiende a aumentar la densidad de la fase de aceite. Como consecuencia de ello, aceites que, de otro modo, se separarían fácilmente del agua, pueden formar emulsiones estables cuando se hallen presentes en forma de suspensión aceite-carbón.

El contacto del hidrocarburo líquido y de la dispersión acuosa puede efectuarse con una válvula de mezclado, bomba, orificio, boquilla, mezclador de hélice o mezclador de turbina. Se prefiere poner en contacto el aceite y la dispersión acuosa, aproximadamente, a la temperatura y presión de la zona de depuración. Empleando presiones superiores, es posible utilizar aceites hidrocarbonados de punto de ebullición inferior. La temperatura elevada facilita la separación en fases al reducir la viscosidad del aceite. El agua clarificada y la suspensión de carbón en aceite se separan haciendo pasar la corriente mezclada a una zona de separación en fases, por ejemplo, un tanque que proporcione una zona de sedimentación relativamente tranquila o un separador centrífugo. Si se emplea un tanque de sedimentación, se emplea un volumen suficiente para conseguir que el tiempo de permanencia sea, de



2

preferencia, al menos de 2 minutos. La separación de la suspensión aceite-carbón del agua clarificada puede acelerarse mediante la adición de un agente para deshacer la emulsión. El agua clarificada del separador en fase se devuelve a la zona de depuración o lavado.

5

Según se indicó aquí anteriormente, la suspensión de carbón en hidrocarburo, separada del carbón-agua clarificada, es de utilidad como combustible para la producción de gas adicional o como combustible para la calefacción. Sin embargo, los hidrocarburos de densidad apropiada para la separación de mezclas con carbón y agua son relativamente valiosos y debe evitarse su empleo en dichas mezclas de combustible. De acuerdo con el procedimiento de este invento, el carbón de la suspensión de aceite ligero se pasa a una suspensión de aceite pesado mediante el contacto con un aceite pesado y el aceite ligero se recupera para volverlo a usar, por vaporización. Entre los aceites pesados apropiados para su utilización en este proceso, se incluyen, por ejemplo, destilados pesados del petróleo crudo, fuel-oil residual, bunker fuel-oil o fuel-oil No. 6. La suspensión de aceite ligero y el aceite pesado pueden ponerse en contacto en una válvula de mezclado, bomba, orificio, boquilla, impulsor o turbina mezcladora, haciéndolos pasar conjuntamente en régimen turbulento a través de un conducto o poniéndolos en contacto en una columna de destilación. De modo conveniente, el aceite pesado se calienta a una temperatura por encima del punto de ebullición del aceite ligero antes de ponerlo en contacto con el mismo, de modo que la transferencia del carbón y la vaporización del aceite ligero tiene lugar simultáneamente al mezclar la suspensión de aceite ligero y el aceite pesado posee una capacidad mayor de transporte para el carbón de la que tienen los hidrocarburos ligeros, y el paso

10

15

20

25

30



20

del carbón a la suspensión de aceite pesado que puede impulsarse con una bomba puede llevarse a cabo utilizando una cantidad de aceite pesado menor que el aceite ligero de la suspensión de aceite ligero. Sin embargo, es preferible emplear una cantidad de  
5 aceite pesado en el intervalo de 5 a 20 veces el peso de carbón en la suspensión de aceite ligero.

El hidrocarburo ligero vaporizado se separa de la suspensión aceite pesado-carbón y se enfría para volver a condensar el hidrocarburo ligero líquido. El hidrocarburo ligero líquido se recicla  
10 entonces para emplearlo de nuevo en contacto con la dispersión carbón-agua. El aceite pesado-carbón se separa para su empleo como combustible o para suministrar calor para calentar los productos reaccionantes del proceso.

Cuando se utilizan combustibles carbonados que contengan cenizas, por ejemplo carbón, para la producción de monóxido de carbono  
15 e hidrógeno, generalmente es conveniente separar, por lo menos, una parte de las cenizas de los productos de reacción. La eliminación de las cenizas aumenta la utilidad y el valor del carbón que se recupera separadamente y facilita la clarificación del agua de depuración que contiene carbón. Una gran parte de las cenizas se separa  
20 con facilidad en una zona de enfriamiento, en la que los productos se enfrían por contacto directo con agua y las cenizas fundidas se convierten en una escoria sólida arenosa que se sedimenta en el fondo de la zona de enfriamiento y puede separarse mediante tolvas apropiadas. El gas enfriado, que contiene carbón arrastrado y partículas finas de escoria, se pone en contacto, a continuación, con  
25 agua en una zona de depuración para efectuar la eliminación esencial de todos los sólidos del gas, formando una dispersión de sólidos en el agua de depuración. La dispersión en agua de depuración se hace  
30 pasar, a continuación, a uno o más separadores, en los que las



20

partículas de escoria, relativamente gruesas y densas, se sedimentan y se separa el agua que contiene las partículas de carbón dispersas. La dispersión carbón-agua se pone en contacto, a continuación, con aceite, según se describió anteriormente, para efectuar la clarificación del agua y formación de una suspensión aceite-carbón.

Una vez indicadas las características generales, el invento se comprenderá mejor a partir de la descripción más detallada que sigue, que hace referencia al esquema adjunto.

10 El fuel-oil de calderas de mezcla en el conducto 10 con vapor procedente del conducto 11 y la mezcla se hace pasar, a través del calentador 12, al generador de gas 13. El oxígeno del conducto 14 se mezcla con la mezcla vapor-aceite en el quemador 13. El vapor, aceite y oxígeno reaccionan en el generador de gas 17, a una temperatura autógena de 1537° C, y a 21 kg/cm<sup>2</sup>, produciendo un gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno. Además, el gas de síntesis contiene carbón arrastrado que asciende a un 2% del contenido en carbón del aceite inicial. El gas de síntesis caliente del generador 17 se separa a través del conducto 18 y se hace pasar a la caldera de recuperación de calor 19, en donde el gas de síntesis se enfría por la producción de vapor. El gas de síntesis enfriado se hace pasar a través del conducto 21 y el cambiador de calor 22 al depurador de gas 23, en el que el gas de síntesis y carbón arrastrado se ponen en contacto en contracorriente con el agua de depuración introducida a través del conducto 24. El gas de síntesis esencialmente libre de carbón arrastrado se separa a través del conducto 25, por el que se dirige al lugar de utilización no representado.

25 El agua de depuración, que comprende un 1% de carbón dispersado, se separa del depurador 23 por el conducto 30, a una



20

temperatura de unos 135° C. La dispersión carbón-agua de depuración se pone en contacto con gasolina de primera destilación procedente del conducto 31 y la corriente combinada se hace pasar a través de la válvula de mezclado 32. Una caída de presión de, aproximadamente, 2 kg/cm<sup>2</sup>, a lo largo de la válvula mezcladora 32, da lugar a una turbulencia elevada y al mezclado del agua, carbón y gasolina. La mezcla pasa, a continuación, a través del conducto 33 al separador 34. En el separador 34 se forman dos fases que comprenden una fase gasolina-carbón 35 que flota sobre una fase acuosa clarificada 36. El agua clarificada se separa a través del conducto 37 y se recicla al depurador de gas 23, a través del conducto 24, mediante la bomba 38. El agua de desecho se separa a través del conducto 40 lo necesario para evitar la acumulación de impurezas solubles en agua o la acumulación de condensados del gas de síntesis. El agua necesaria para compensar las pérdidas o el agua separada como desecho se añade en la cantidad necesaria a través del conducto 41.

La suspensión gasolina-carbón del separador 34 se separa a través del conducto 45. El fuel-oil pesado del conducto 46 se calienta a una temperatura por encima del punto de ebullición de la gasolina ligera en el cambiador de calor 22 y se hace pasar por el conducto 47 mezclado con la gasolina ligera en el conducto 45. La corriente mezclada se hace pasar, a continuación, a través del conducto 45, a la torre 48 de destilación del aceite ligero, en la que se vaporiza la gasolina y el carbón pasa al fuel-oil pesado formando una suspensión de carbón en fuel-oil. El vapor de gasolina se aparta a través del conducto 50, se enfría y se condensa en el condensador 51, y la gasolina condensada pasa, a través del conducto 52, al tanque de acumulación 53. La gasolina del tanque de acumulación 53 se separa, a través del conducto 54,

265356



y se hace pasar, mediante la bomba 55 y conducto 31, en contacto con más dispersión agua-carbón. La gasolina necesaria para compensar a la que puede perderse del sistema se añade a través del conducto 56. Por el conducto 60, se separa una suspensión de carbón en fuel-oil pesado para su uso como combustible, no representado, o como material de precalificación, no representado.

#### EJEMPLO I

Se produce gas de síntesis mediante la oxidación parcial de un fuel-oil de calderas a una temperatura de 1425° C y a 18 kg/cm<sup>2</sup>. En la producción del gas de síntesis, el 2% del contenido en carbón del fuel-oil queda sin convertir en productos gaseosos y aparece en forma de carbón arrastrado en el gas producido. El gas de síntesis caliente se enfría a 205° C y se produce vapor haciendo pasar el gas de síntesis a través de una caldera de recuperación de calor. El gas enfriado se purifica con agua en un depurador mantenido a 17 kg/cm<sup>2</sup>. El agua de depuración, que contiene 1% de carbón arrastrado, se separa a una temperatura de 129° C. La dispersión de carbón en el agua de depuración se pone en contacto con benceno líquido a una temperatura combinada a 121° C y a razón de 16 litros por kilogramo de carbón arrastrado. La mezcla de agua de depuración, carbón y benceno se mezcla completamente haciéndola pasar a través de una válvula que desemboca en un separador de líquido. En el separador, en la parte superior del agua clarificada, flota una suspensión de carbón en benzol. El agua clarificada se separa y se devuelve al depurador de gases. La suspensión benzol-carbón se aparta y se pone en contacto con la mitad de su volumen de fuel-oil, que tiene una densidad de 10° API, precalentado a una temperatura de 204° C. El benzol se vaporiza y el vapor de benzol se separa de la suspensión resul-

225356



tante de carbón y fuel-oil. El vapor de benzol se condensa y se recicla para su contacto posterior con el agua de depuración que contiene carbón. El fuel-oil, que contenga 12% de carbón y que tenga una densidad de 2,5° API y un valor calorífico de 9.820 kcal por kilogramo, es apropiado para su empleo como combustible.

#### EJEMPLO II

Se produce gas de síntesis mediante la reacción de una suspensión fuel-oil-carbón, producida según se describió anteriormente. El generador de gas funciona a una temperatura de 1482°C, una presión de 25 kg/cm<sup>2</sup> y con una proporción de oxígeno a carbono en la alimentación de 0,856. La suspensión aceite-carbón comprende 11 kg por hora de carbón en suspensión en 200 litros por hora de aceite y se introduce en el generador de gas con 113 kg por hora de vapor.

El gas de síntesis bruto producido contiene carbón arrastrado, producido a razón de 11 kg por hora. El gas de síntesis bruto producido se enfría y purifica con agua, efectuando la eliminación esencialmente de todo el carbón arrastrado. El agua de depuración, que comprende una dispersión de 0,43% en peso de carbón, se separa continuamente a razón de 2620 litros por hora. La dispersión acuosa de depuración se pone en contacto con una fracción de gasolina de 63° API, que tiene un intervalo de destilación ASTM de 29 a 200° C, a razón de 398 litros por hora, efectuando el paso de carbón del agua a la gasolina. La suspensión formada de carbón en gasolina flota en el agua clarificada y el agua se separa y se recicla continuamente en contacto con el gas de síntesis bruto adicional.

La suspensión gasolina-carbón se pone en contacto, a continua-

265356



5 ción con un fuel-oil de 8,3° API, que tenía una viscosidad de  
172 Saybolt Seconds Furol a 50° C y un contenido en azufre de  
1,56% en peso. El fuel-oil se introduce a razón de 200 litros por  
hora. La corriente combinada de gasolina, carbón y fuel-oil se  
hace pasar a través de una válvula mezcladora y, a continuación,  
se calienta a una temperatura de 204° C. La corriente calentada  
se hace pasar a una cámara de destilación rápida en la que la  
gasolina se vaporiza y se aparta separadamente. Los vapores de  
gasolina se condensan y se reciclan en contacto con agua de puri-  
10 ficación adicional para la eliminación de carbón de la misma.  
El residuo de la cámara de destilación, que comprende una sus-  
pensión de carbón en fuel-oil se hace pasar al generador del  
gas de síntesis proporcionando el combustible introducido en el  
mismo.

15  
N O T A

20 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no estable-  
cida, practicada no divulgada en España, que se presentan para  
que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción,  
por DIEZ años, son los siguientes:

25 1º.- Un procedimiento para la producción de monóxido de  
carbono e hidrógeno a partir de un combustible carbonaceo, en el  
cual se retira sólido carbonoso de una corriente de producto gaseo-  
so, lavando con agua en una zona de lavado del gas y luego se  
retira del agua por contacto con un hidrocarburo, caracterizado  
porque el agua se pone en contacto con un hidrocarburo líquido,  
que tiene un peso específico superior a 20° API, se separa  
30 una papilla de sólido carbonoso en dicho hidrocarburo y se pone

265356



en contacto con un aceite pesado y el hidrocarburo que tiene un peso específico superior a 20° API se vaporiza para formar una papilla residual de sólido carbonoso en dicho aceite pesado.

5            2°.- Un procedimiento según el punto 1°, caracterizado porque el aceite pesado se calienta a una temperatura superior al punto de ebullición del hidrocarburo líquido antes de ser puesto con contacto con él.

10           3°.- Un procedimiento según los puntos 1° ó 2°, caracterizado porque el hidrocarburo vaporizado se condensa y recicla en contacto con dispersión adicional de carbono en agua.

4°.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la papilla residual se hace pasar como combustible a dicha zona de reacción.

15           5°.- Un procedimiento para la producción de monóxido de carbono e hidrógeno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

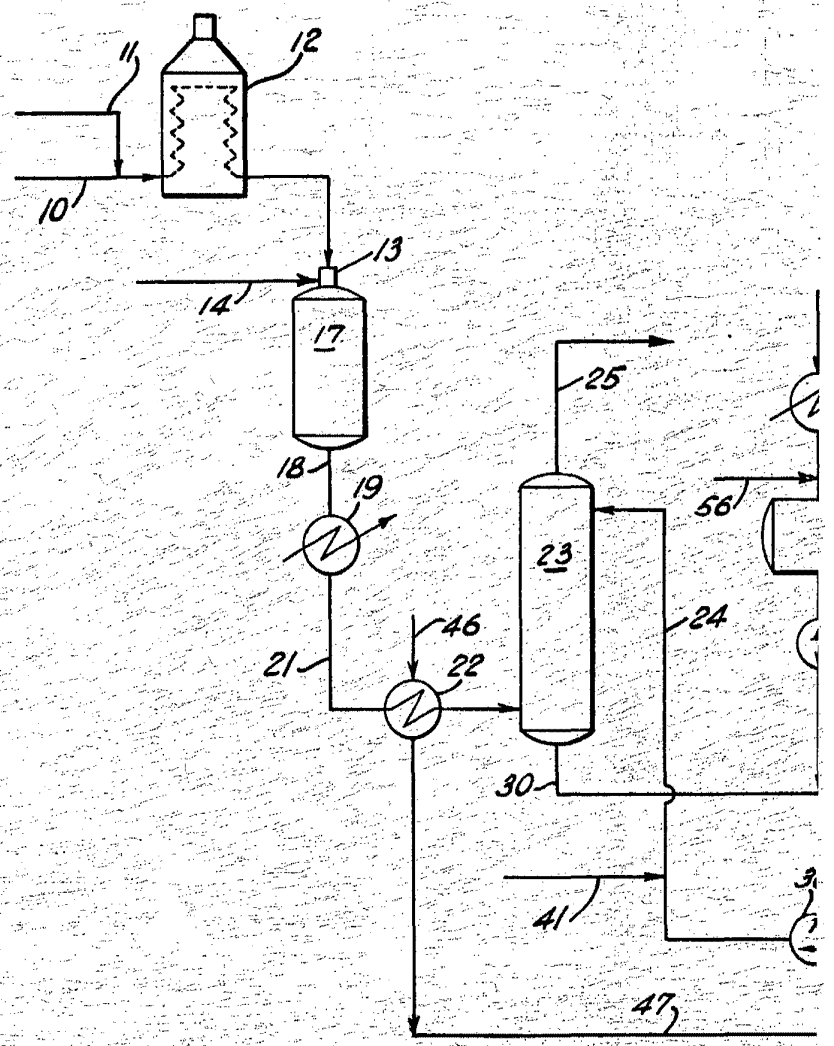
20           La presente Memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

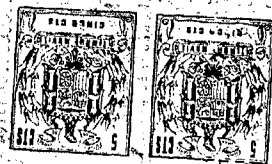
Madrid, 1 III 1951

P. A.


2,457,566





265356

