

P.- 23.042  
P.- 5374 Sp.

279342



14 DIC. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA  
QUE SE PRESENTA PARA UNIR A LA SOLICITUD  
DE  
PATENTE DE INVENCION  
en  
ESPAÑA  
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ --  
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van By-  
landtlaan, La Haya, Holanda.

por:

" UN APARATO PARA EFECTUAR REACCIONES QUIMICAS  
ENDOTERMICAS A ELEVADAS TEMPERATURAS "

-----  
La presente invención se refiere a un --  
procedimiento y aparato para efectuar reacciones químicas  
utilizando una sustancia en fusión como medio de transmi-  
sión de calor.

5                    En la Memoria de la patente británica --  
nº 891.272 se expone un procedimiento y aparato para efec-  
tuar reacciones químicas, según el cual se utiliza una sal  
en fusión como medio de transmisión de calor.- Con arre-  
glo a esa Memoria descriptiva, el calor necesario para la  
10                    reacción es suministrado a la sal fundida por el procedi-



miento de poner la masa en fusión en contacto con óxigeno o con un gas que contiene oxígeno en una zona de regeneración, a consecuencia de lo cual se oxidan los contaminantes carbonosos formados en la reacción y que se hallan en suspensión en la masa de sal fundida.- Si es preciso, --  
5 puede suministrarse calor adicional introduciendo en la - zona de regeneración un combustible líquido o gaseoso, -- que se quema luego con el oxígeno o con los gases que con tienen oxígeno, introducidos también en esta zona.

10 También puede suministrarse a la masa en fusión un calor adicional haciendo pasar por ella gases - de combustión calientes que proceden de un quemador situado fuera de la zona de regeneración.

Si fuere necesario suministrar a la sal  
15 en fusión una considerable cantidad de calor, lo cual puede suceder, por ejemplo, cuando se estén efectuando reac ciones fuertemente endotérmicas, o cuando se trabaje con una gran capacidad de paso, se ha visto que es a veces im posible suministrar el calor de la manera arriba descrita.

20 Asimismo se ha descubierto que, cuando se dejan subir libremente a través de la masa líquida cantidades considerables de gases calientes de combustión, el resultado puede ser - que que líquido salga despedido del recipiente.- Asimismo, con una carga menor pueden formarse grandes burbujas de --  
25 gas que, a consecuencia de la desfavorable relación entre el área de superficie y la masa de gas, pueden ser causa - de una inadecuada transmisión de calor.

La presente invención habilita un método -  
y un aparato con los cuales es posible suministrar eficazmente  
30 mente al medio de transmisión de calor en fusión el calor



necesario para efectuar reacciones químicas, incluso fuertemente endotérmicas, empleando como medio de transmisión de calor metales o sales en fusión.

La invención, por lo tanto, se refiere -  
5 a un procedimiento para efectuar reacciones químicas endotérmicas a elevadas temperaturas, utilizando metales o sales en fusión como medio de transmisión de calor, y el calor necesario para la reacción le es suministrado a la masa en fusión quemando un combustible líquido o gaseoso en  
10 uno o más quemadores, siendo la masa en fusión arrastrada con los gases de combustión en estado finamente dividido por acción de eyector, y luego separada de estos gases.

La invención se refiere además a un aparato para efectuar reacciones químicas endotérmicas a elevadas temperaturas utilizando metales o sales en fusión como medio de transmisión de calor, consistente en una o --  
15 más zonas de reacción tubulares provistas de líneas de conducción o tuberías para el suministro de los materiales fundamentales y para la salida o descarga de los productos de reacción, y de uno o más quemadores para suministrar a la masa en fusión el calor necesario para la reacción, quemador(es) que va(n) provisto(s) de tuberías para  
20 el suministro de combustible y de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno, y de tuberías para la descarga de gases de combustión, estando el o los quemadores en comunicación  
25 libre con una cámara llena del medio de transmisión de calor en fusión, de manera tal que hace que el medio de transmisión de calor en fusión sea arrastrado en estado de finamente dividido con los gases de combustión, por acción de  
30 eyector, cuando el o los quemadores están en funcionamiento.



En general, toda reacción química endotérmica que se efectúe a elevada temperatura y exija un breve tiempo de contacto puede realizarse por medio del procedimiento y del aparato conforme a la invención.- La invención es particularmente adecuada para la manufactura de etileno, propileno y acetileno por cracking de hidrocarburos superiores tales como gas natural, gas de refinería, destilados de aceite mineral, tales como nafta o aceites residuales.- Otro ejemplo de reacción que puede efectuarse por medio del procedimiento y del aparato, respectivamente, de la invención es la preparación de cloruro de vinilo por pirólisis del dicloroetano.

La temperatura del medio de transmisión de calor debe adaptarse, naturalmente, a la reacción en cuestión.- Para preparar eteno y propeno por cracking de hidrocarburos superiores, se utilizan de preferencia temperaturas comprendidas entre 800° y 1000°C, según la naturaleza del material inicial.- Para preparar acetileno a base de materiales semejantes se necesitan temperaturas algo superiores como, por ejemplo, de 1100° a 1300°C.

Como medio de transmisión de calor se utiliza de preferencia una sal metálica o una mezcla de sales metálicas que, en las condiciones en las cuales se efectúa la reacción, es poco volátil, de modo que no escapen sales del aparato con los productos de reacción ni con los gases de combustión.- Cuando se aplican mezclas de sales se utilizan de preferencia las mezclas eutécticas. Son particularmente adecuados como sales los haluros, y de preferencia los cloruros, de los metales alcalinos y alcalino-térreos; por ejemplo, el cloruro sódico, cloruro potásico y cloruro de bario, o los correspondientes fluoruros y mezclas de estas sales.- Sin embargo, pueden emplear

14 DIC 1977



se también otras sales metálicas, tales como los sulfatos, sulfuros y cianuros, y metales como el plomo o estaño o aleaciones tales como el metal de Wood.

5 El quemador empleado para el procedimiento y en el aparato conforme a la invención consta, en su más sencilla forma, de una tobera provista de tuberías de suministro de combustible y de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno, y un tubo de toma vertical que, en el extremo por el que se une a la tobera, tiene unas aberturas para arrastrar al interior el medio de transmisión de calor en fusión, y por el otro extremo está abierto.- De preferencia, la tubería de suministro del combustible está situada en el centro de la tobera, y el oxígeno o el gas que lo contiene entra por una hendidura anular coaxil que hay en torno a la entrada de combustible.- El tubo vertical se coloca de preferencia en posición coaxil respecto a la tobera del quemador.

10

15

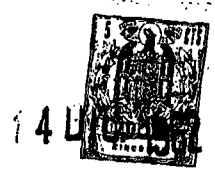
Claro está que, al ser más largo el tubo de toma vertical, la transmisión de calor puede ser mejor. Por otra parte, se evitará de preferencia, por razones constructivas, darle a este tubo una longitud innecesaria. En general, la longitud del tubo vertical se elige de manera que la relación de longitud/diámetro resulte comprendida entre 5 y 30.

20

El tubo de toma que de preferencia va colocado en posición aproximadamente vertical con el extremo abierto en la parte superior, está provisto por arriba de un dispositivo para separar los gases de combustión del líquido arrastrado.- En un modelo muy adecuado para este objeto se utiliza fuerza centrífuga, merced a la cual

25

30



el líquido arrastrado es lanzado contra una pared curva y así separado de los gases de combustión.- De preferencia, los gases de combustión se descargan en una dirección que evita hacerlos pasar por la corriente de retorno del líquido, previniéndose así la redispersión del líquido en la corriente gaseosa.

5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30

construido el quemador como acaba de describirse puede ocurrir en algunos casos una combustión detonante cuando se utilicen rendimientos de paso muy grandes, a consecuencia de lo cual la masa en fusión se mueve con violentas sacudidas, o la combustión se produce fuera del tubo vertical.- Una forma de construcción con la que se previene esta posibilidad y que, por lo tanto, es preferida para cada quemador, consta de una cámara de precombustión en la cual hay una o más toberas, provistas cada una de tuberías de alimentación de combustible y de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno, y un tubo vertical conectado por un extremo a una abertura de la cámara de precombustión y provisto en las proximidades del mismo de unas aberturas para arrastrar al interior el medio de transmisión de calor en fusión, y abierto por el otro extremo. De preferencia, las tuberías de alimentación de combustible están en el centro de la tobera, yendo las de oxígeno o gas que lo contiene colocadas coaxialmente en torno a las tuberías de alimentación del combustible.- Las toberas del quemador están provistas preferiblemente de una camisa de refrigeración, para impedir que la temperatura del material llegue a subir demasiado.- En general, el diámetro de la abertura de la cámara de precombustión, a través de la cual los gases de combustión pueden escapar -

279342



4 U

al tubo vertical directamente conectado a ella, es ligeramente menor que el diámetro del tubo vertical, a fin de asegurar un buen efecto de eyector e impedir que el medio de transmisión de calor penetre en la cámara de precombustión.- El tubo vertical es de preferencia coaxial con la abertura de la cámara de precombustión.

Con ésta forma de construcción se asegura la iniciación de la combustión en una zona en la que no hay medio de transmisión de calor, lo cual da estabilidad a la combustión.- Las aberturas para arrastrar al interior el medio líquido de transmisión del calor están en esta forma de construcción en el tubo vertical, inmediatamente encima de la cámara de precombustión.

Debido a la mezcla particularmente íntima que se efectúa en el tubo vertical, no es necesario premezclar el combustible y el oxígeno o gas que lo contiene.

Para controlar la temperatura y el caudal de los gases de combustión en el tubo vertical, puede hacerse entrar una corriente gaseosa adicional, bien en la cámara de precombustión o bien en el tubo vertical.- Este gas puede ser aire, o un gas inerte.

Debido a la gran velocidad de los gases de combustión en el tubo vertical o de toma, el medio de transmisión de calor fundido es arrastrado al interior por las aberturas del tubo de toma, a consecuencia de lo cual la energía cinética de los gases de combustión es transmitida en parte al medio de transmisión de calor, de modo que tiene lugar una considerable circulación del medio de transmisión de calor.- Por consiguiente, es posible

279342



omitir la regeneración por separado de la masa en fusión, por oxidación de los contaminantes carbonosos.- La eliminación de estos contaminantes se obtiene entonces llevando al quemador un pequeño exceso de oxígeno o de gas que contiene oxígeno, merced a lo cual los contaminantes del medio de transmisión de calor arrastrado son oxidados en el tubo de toma y convertidos en monóxido de carbono, dióxido de carbono y (si los contaminantes contienen también hidrógeno) en agua.

10 A consecuencia de la gran velocidad con que el medio de transmisión de calor fundido circula a través del quemador, el intervalo de tiempo medio entre la transmisión de calor en la zona de reacción y la regeneración en el quemador es bastante corto y, como consecuencia, los contaminantes carbonosos se oxidan antes de que puedan dar lugar a la formación de grafito.- Resulta que este grafito es muy difícil de eliminar por oxidación y podría, por lo tanto, dar lugar a una contaminación permanente del medio de transmisión de calor.

20 A continuación se dan más detalles del invento con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

- la figura 1 es una sección longitudinal de un aparato que tiene sección recta rectangular, en el cual hay una zona de reacción tubular en el centro con dos quemadores, colocados uno a cada lado de la zona de reacción;

- la figura 2 es una sección recta de un recipiente de reacción de forma tubular;

30 - la figura 3 es una sección recta de -

079342



un quemador; y

- la figura 4 representa, a escala agran dada, una parte de un quemador provisto de una cámara de precombustión.

5 El aparato está compuesto de una camisa de acero 1 revestida de una capa de ladrillos 2 aislantes del calor.- El espacio 3 que contiene el medio de transmisión de calor está rodeado de una capa de ladrillos 4, resistentes tanto a la elevada temperatura de este medio como a sus efectos químicos.- En este espacio se halla -  
10 dispuesto un recipiente de reacción 5 de forma tubular y dos quemadores 6.- Estos pueden constar de tubos de, por ejemplo, material cerámico.- Como alternativa, pueden -- ser canales abiertos en la capa de ladrillos 4.

15 La carga de alimentación se hace pasar - al interior del recipiente de reacción tubular 5 a través de la tobera 7, y fluye hacia arriba a gran velocidad.- El medio de transmisión de calor es simultáneamente arras trado al interior por las aberturas 8 y dispersado en la  
20 corriente ascendente.- En la parte alta del recipiente o tubo de reacción, el medio de transmisión de calor es se parado del producto en un dispositivo separador 9, cayen do de nuevo por el canal 10 al interior de la cámara 3.- El producto es descargado por unas tuberías 11.

25 El combustible y el oxígeno o gas que - contiene oxígeno se hacen pasar al interior de los quema dores por unas toberas 12.- A través de las aberturas 13, el medio de transmisión de calor es arrastrado hacia den tro y dispersado en los gases de combustión que fluyen -  
30 por el tubo vertical o de toma 14.- Después de su sepa-

14 DIC



ración de los gases de combustión, el medio de transmisión de calor vuelve a caer en la cámara 3, escapando los gases de combustión por unas tuberías 15.

5 Para separar de los gases de combustión el medio de transmisión de calor se coloca, encima del tubo de toma del quemador, un dispositivo separador 9a.- En éste, la corriente gaseosa es desviada por unas paredes 10 que presentan curvatura principalmente en una dirección. A consecuencia de la fuerza centrífuga así engendrada, las gotas salen despedidas contra estas paredes y descargadas en forma de película de líquido por dichas paredes abajo. Los gases de combustión escapan en dirección paralela a la de las circunferencias de las paredes curvas, sin entrar en contacto con las gotas separadas.

15 El dispositivo separador 9 de encima del recipiente o tubo de reacción es de igual construcción que los dispositivos separadores 9a colocados encima de los quemadores.

20 El quemador representado en la figura 4 tiene una cámara de precombustión 16 en la cual se inicia la combustión.- La cámara de precombustión va conectada con el tubo de toma 14 por medio de una abertura 17.- Las aberturas 13 para el medio de transmisión de calor están situadas encima de la cámara de precombustión.

25

#### EJEMPLO I

El ejemplo que sigue se basa en un experimento realizado en un aparato de la construcción descrita en lo que antecede.- Los dos quemadores se proveyeron de una cámara de precombustión que tenía una longitud de

30

270342



25 cm. y un diámetro de 6 cm, y de un tubo de toma vertical de 120 cm de longitud y 6,5 cm de diámetro.

Este aparato se utilizó para preparar etileno y propileno, partiendo del propano.- A este fin, se introdujeron en el aparato 600 kg de una mezcla de 80% de cloruro de bario y 20% de cloruro sódico, que se mantuvo a una temperatura de 900°C por combustión igualmente de propano en los dos quemadores.- A una velocidad o caudal de alimentación de 8 kg de propano por hora a cada uno de los quemadores, se obtuvo una producción de calor de 5,6 x 10<sup>7</sup> kcal/m<sup>3</sup>, de la cual el 63% fué transmitida a la sal.

El propano se introdujo en el recipiente o tubo de reacción a razón de 75 kg/h.- El producto resultante era de la composición siguiente:

15

	<u>% en volúmen</u>	<u>% en peso</u>
H <sub>2</sub> . . . . .	16,9 . . . . .	1,5
CH <sub>4</sub> . . . . .	31,4 . . . . .	22,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	30,4 . . . . .	37,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	4,7 . . . . .	6,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	6,1 . . . . .	11,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	9,6 . . . . .	18,6
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	0,9 . . . . .	2,2

20

25

Del material de base se convirtió menos del 1% en contaminantes carbonosos, que fueron eliminados del medio de transmisión de calor durante la regeneración. El 49,1% del material de base se convirtió en etileno y propileno.

30



EJEMPLO II

Se utilizó el mismo aparato indicado en el Ejemplo I para convertir gasolina por cracking en una mezcla gaseosa que contenía etileno y propileno.- El material inicial fué una gasolina de un margen de ebullición de 40º-100ºC.- La temperatura del medio de transmisión de calor (mezcla de BaCl<sub>2</sub> y NaCl) se mantuvo a 350ºC por medio de la combustión de propano, como en el ejemplo precedente.

A una capacidad de paso de 100 kg de gasolina por hora, se obtuvo un producto de la composición siguiente:

	<u>% en volúmen</u>	<u>% en peso</u>
H <sub>2</sub> . . . . .	14,6 . . . . .	1,1
CH <sub>4</sub> . . . . .	29,6 . . . . .	18,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	31,0 . . . . .	33,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	3,2 . . . . .	3,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	10,3 . . . . .	16,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	2,0 . . . . .	3,4
hidrocarburos superiores	9,3 . . . . .	23,3

Del material de base se convirtió menos del 1% en contaminantes carbonosos, que fueron eliminados del medio de transmisión de calor durante la regeneración.- El 50,2% del material de base se convirtió en etileno y propileno.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 20 de Julio de 1961, bajo el número 267.291, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

279342



4 DICIEMBRE

--- N O T A ---

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

1. - Un aparato para efectuar reacciones  
químicas endotérmicas a elevadas temperaturas utilizando  
metales o sales en fusión como medio de transmisión de ca  
10 lor, consistente en una o más zonas de reacción tubulares  
provistas de líneas de conducción o tuberías para el sumi  
nistro de los materiales fundamentales y para la salida o  
descarga de los productos de reacción, y de uno o más que  
madores para suministrar a la masa en fusión el calor ne-  
15 cesario para la reacción, quemador(es) que va(n) provisto(s)  
de tuberías para el suministro de combustible y de oxígeno  
o de un gas que contiene oxígeno, y de tuberías para -  
la descarga de gases de combustión, estando el o los que-  
madores en comunicación a libre con una cámara llena del  
20 medio de transmisión de calor en fusión, de manera tal --  
que hace que el medio de transmisión de calor sea arras-  
trado en estado de finamente dividido con los gases de --  
combustión, por acción de eyector, cuando el o los quema-  
dores están en funcionamiento.

2. - Un aparato conforme a la reivindica  
25 ción 1, caracterizado por el hecho de que el o los quema-  
dores para suministrar a la masa en fusión el calor nece-  
sario para la reacción constan de una tobera provista de  
líneas de conducción o tuberías de suministro de combusti  
30 ble y de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno, y de -

279342

un tubo de toma vertical provisto, por el extremo de unión a la tobera, de unas aberturas para arrastrar al interior el medio de transmisión de calor en fusión, y abierto por el otro extremo.

5 3.- Un aparato conforme a la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la tubería de suministro de combustible está situada en el centro de la tobera, y la tubería de suministro de oxígeno o del gas que lo contiene está colocada en posición coaxil en torno a la tubería de suministro del combustible.

10 4.- Un aparato conforme a la reivindicación 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que el tubo vertical o de toma está colocado en posición coaxil con la tobera.

15 5.- Un aparato conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el o los quemadores constan de una cámara de precombustión con una o más toberas, cada una de ellas provista de tuberías de alimentación para combustible y para oxígeno o gas que contiene oxígeno, y de un tubo de toma vertical que está por un extremo conectado a una abertura de la cámara de precombustión, y en la proximidad de ésta provisto de aberturas para arrastrar al interior el medio de transmisión de calor en fusión, y que por el otro extremo está abierto.

25 6.- Un aparato conforme a la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que las tuberías de suministro del combustible están en el centro de las toberas de los quemadores, yendo las tuberías de alimentación de oxígeno o del gas que lo contiene colocadas en posición coaxil en torno a las tuberías de suministro del combustible.

270342



14 DIC 1962

7.- Un aparato conforme a la reivindicación 5 o 6, caracterizado por el hecho de que el tubo de toma vertical está colocado en posición coaxial con la abertura de la cámara de precombustión.

5 8.- Un aparato conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por el hecho de que la relación de la longitud al diámetro del tubo vertical o de toma está comprendida entre 5 y 30.

10 9.- Un aparato conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por estar provisto de tuberías para el suministro de aire o gas al tubo de toma vertical o a la cámara de precombustión para regular la temperatura y/o el caudal de los gases de combustión en el tubo de toma.

15 10.- UN APARATO PARA EFECTUAR REACCIONES QUIMICAS ENDOTERMICAS A ELEVADAS TEMPERATURAS.

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 quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 DIC. 1962

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Folleto

279342

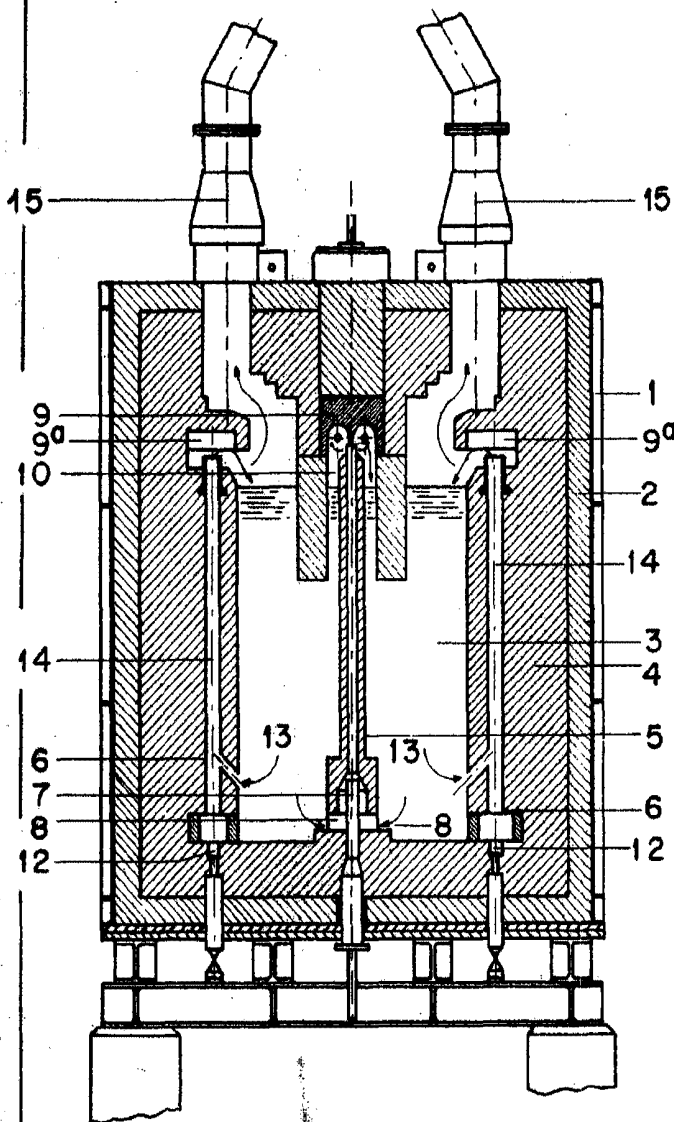


FIG. 1

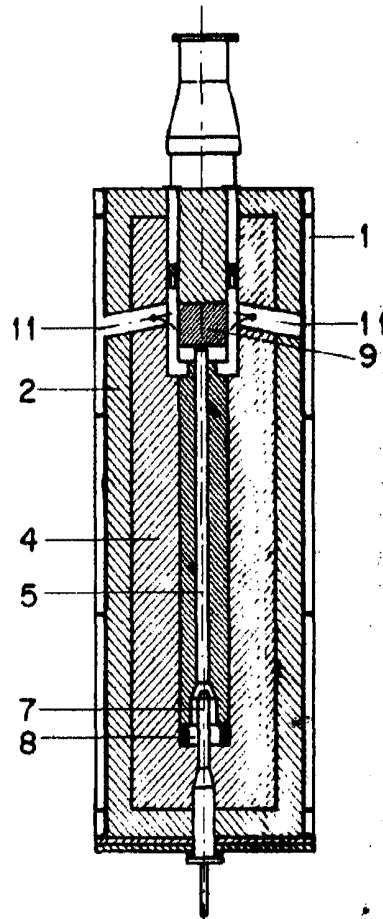


FIG. 2

279342

Albert de Escalera  
Patent

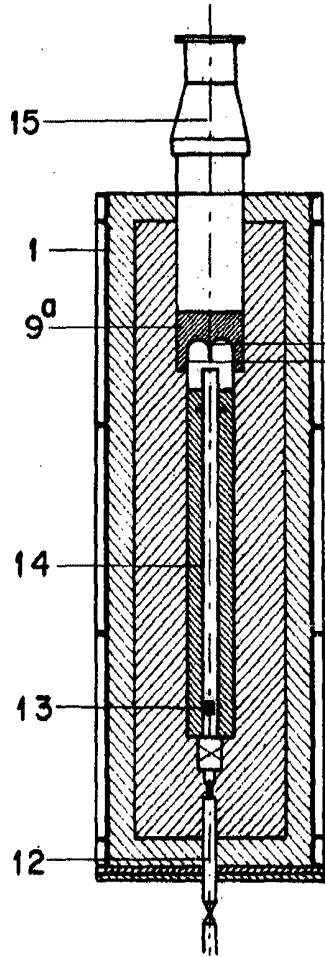


FIG. 3

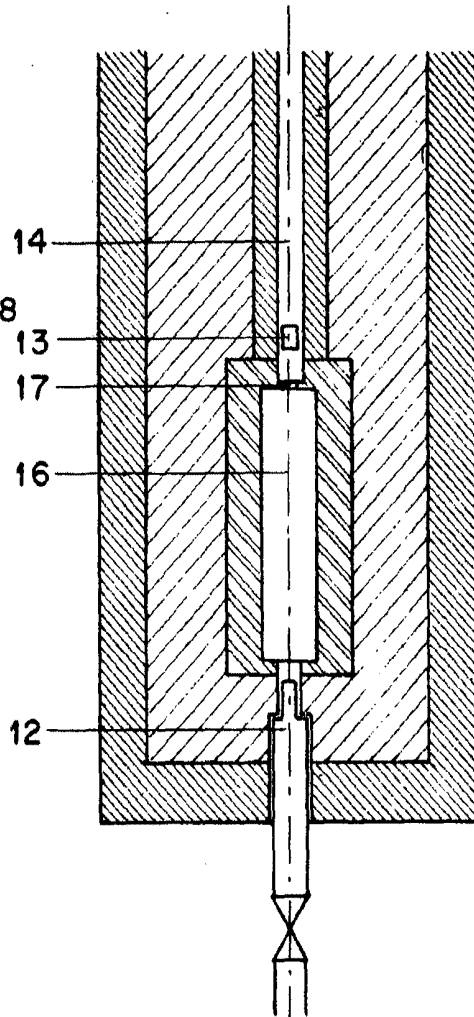


FIG. 4

279342

Alberto de Elizabeth  
Pat. Belg.