

EX-D



280 628 280628

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de :

PROCONSULTA Organisation für Projekt-  
studien und Consulting G.m.b.H.

entidad alemana, domiciliada en Borsigallee  
20, FRANKFURT (Main), República Federal  
Alemana, relativa a :

"PROCEDIMIENTO PARA LA PIROLISIS DE HIDRO-  
CARBUROS A FIN DE PRODUCIR ACETILENO E HI-  
DROGENO".

- - -

Inventores: John Happel y Leonard Kramer.



280628

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la pirólisis del metano, ya sea sólo, ya sea mezclado con hidrógeno, para originar mezclas relativamente no contaminadas de acetileno y de hidrógeno como productos. - - - - -

5.

Un procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos utilizando energía eléctrica que ha constituido una operación industrial, es el que ha sido puesto a punto en la fábrica de producción de acetileno de "Chemische Werke Hülse" en Alemania. Este procedimiento utiliza un arco eléctrico para calentar la carga de hidrocarburo gaseoso. En un reactor, no se sabe exactamente a qué temperatura, efectivamente se forma acetileno a partir del metano; ahora bien, en su centro, el arco arde a 3.000°C aproximadamente, mientras que en el extremo del tubo del reactor, la temperatura alcanza de 1600 a 2000°C, por lo cual es evidente que mientras una parte de los gases de admisión de la reacción están sometidos a la temperatura del arco, es decir a 3000°C aproximadamente, otra parte importante se aparta de la parte más caliente del arco y se piroliza a temperaturas considerablemente inferiores. Por consiguiente, el procedimiento en su conjunto implica una pirólisis en condiciones de tiempo y de temperatura esencialmente no reguladas, que conducen, por una parte, a la producción de hidrocarburos acetilénicos tales

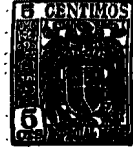
10.

15.

20.

25.

280628



30. como diacetileno y otros alquinos en cantidades importantes como consecuencia de la pirólisis a temperatura muy elevada, y, al mismo tiempo, a unas temperaturas más bajas que dejan una proporción considerable de metano sin reaccionar en los gases afluentes. - - - - -

35. A causa de la presencia de estos contaminantes y de los procesos complicados que son necesarios para obtener la separación eficaz del acetileno y del hidrógeno, el aislamiento de estos compuestos ha constituido normalmente la fase más costosa de los procedimientos pirolíticos anteriores. - - - - -

40. En la actualidad se ha descubierto que puede producirse acetileno y/o hidrógeno por pirólisis de hidrocarburos, en particular del metano, con buenos rendimientos y de modo que se eviten substancialmente los procesos de refinado y de recuperación peligrosos y poco económicos conocidos hasta el presente. Así pues, el procedimiento de la presente invención proporciona un nuevo procedimiento de cracking térmico para producir acetileno e hidrógeno a partir de hidrocarburos. - - - - -

45.

50. Asimismo se ha descubierto que en las condiciones reguladas de las temperaturas de la pirólisis de hidrocarburos, en particular del metano tal como se utiliza, el hidrógeno, cuando se le utiliza como diluyente, es excepcionalmente eficaz y da ventajas inesperadas y totalmente imprevistas. Otras personas han pretendido que utilizando diversos gases diluyentes se obtiene el mismo efecto que operando al vacío, siempre que gracias a la dilución la presión parcial del metano se mantenga

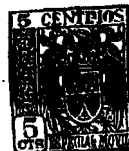


55. con el mismo valor que cuando se opera al vacío. No obstante, en este procedimiento perfeccionado, se han obtenido resultados muy mejorados utilizando hidrógeno. Se ha comprobado que es posible operar con mezclas de metano y de hidrógeno con presiones parciales del metano de 350 mm Hg aproximadamente sin excesiva formación de coque y sin perjuicio para la conversión del metano en acetileno. El rendimiento en acetileno es comparable a los rendimientos obtenidos utilizando una carga de metano puro.

65. El procedimiento de la presente invención presenta tres aspectos ventajosos. En primer lugar, con una elección correcta de las condiciones es posible obtener esencialmente una mezcla de acetileno y de hidrógeno de modo que cuando se recupera y se hace reaccionar el acetileno, prácticamente no queda más que hidrógeno puro.

70. En segundo lugar, los rendimientos en acetileno con relación al consumo de metano son de 2 a 3 veces mayores que los rendimientos de los procedimientos industriales actuales. En tercer lugar, el consumo de energía es por consiguiente mucho menor que el de los otros procedimientos, incluyendo el procedimiento tradicional del carburo que estos otros procedimientos basados en los hidrocarburos no han sido capaces de destronar. - - - - -

80. Es necesario, en este procedimiento de pirólisis selectiva, definir con cuidado la zona reaccional en donde se produce la mayor parte de la pirólisis. En la presente invención, el principio de la zona reaccional se considera como si fuera el punto en donde la temperatura de los gases reaccionantes alcanza por primera vez un nivel de aproximadamente 250°C por debajo de la tem-



280628

85. peratura máxima registrada. El final de la zona reaccional se considera como si fuera el punto de enfriamiento. En la zona reaccional, se estima que la temperatura de los gases se encuentra a menos de 100°C de la temperatura de la pared del reactor. Así, se obtiene una zona
90. reaccional sensiblemente isoterma. Se considera que esto es muy importante dado que unos grados importantes de pirólisis a bajos niveles de temperatura producen una transformación desfavorable del metano en cok y en productos distintos del acetileno. - - - - -
95. El procedimiento de la invención, en el cual el metano constituye la carga, consiste en introducir el metano en una zona reaccional a una temperatura máxima mayor que 1500°C y en extraer seguidamente el gas afluyente a partir de la zona reaccional a una temperatura de unos
100. 600°C o menos; la velocidad espacial, es decir la relación entre el caudal volumétrico de la carga del metano, a 0°C y a una presión de 760 mm de mercurio (Hg) en metros cúbicos por segundo, y el volumen libre de la zona reaccional, debe estar comprendida entre 20 segundos<sup>-1</sup> y
105. 0,05 segundos<sup>-1</sup>. A los fines de la presente invención, en general, se prefieren en unas temperaturas máximas comprendidas entre 1500 y 2000°C, si bien temperaturas máximas comprendidas entre 1500 y 1750°C proporcionan normalmente unos rendimientos óptimos al mismo tiempo que una
110. ausencia definitiva de contaminantes. - - - - -

Es evidente que como consecuencia de la corta duración de la permanencia concedida al gas reaccionante en la zona reaccional, las temperaturas máximas antes



280628

115. mencionadas deben ser alcanzadas en un período de tiempo muy corto. Es también evidente que el descenso del gas a temperaturas considerablemente más bajas que las temperaturas máximas implica un enfriamiento rápido en relación a la duración de su permanencia en la zona reaccional. Este enfriamiento debe ser efectuado preferentemente a
120. una temperatura de 300°C o menos. No obstante, normalmente, un enfriamiento rápido a una temperatura de 600°C o menos, por ejemplo a 500°C, es posible y ventajoso. Gracias a este enfriamiento se evita la descomposición, la hidrogenación o la polimerización del acetileno producido.
125. Puede efectuarse el enfriamiento a temperaturas ambientes a una velocidad considerablemente menor, y más clásica. Para alcanzar la gran velocidad de enfriamiento inicial, se utiliza normalmente una inyección de gas o de líquido frío en el producto gaseoso. Naturalmente, es preferible
130. que el gas o líquido arrastrado o admitido en los gases calientes producidos sea de naturaleza tal que no contamine la corriente de producto con gases que sean difíciles de eliminar, y que de esta manera suprimirían ciertas ventajas de la invención. - - - - -
135. No es necesario que la materia de carga admitida en el reactor esté constituida por metano puro. Se ha descubierto que las fuentes industriales de metano, es decir el gas natural y el gas de horno de cok, que contienen reducidas cantidades de hidrocarburos no son perjudiciales. Pueden existir igualmente diversas cantidades de gases inertes, tales como nitrógeno, en la corriente de carga. Pueden también existir reducidas cantidades de gases, tales como por ejemplo oxígeno y anhídrido carbónico. Se ha observado que la cantidad de cok depositada
- 140.

280628



145. en la zona reaccional del reactor aumenta en presencia de los hidrocarburos superiores. - - - - -

La presión reinante en la zona reaccional está comprendida habitualmente entre 50 mm y 115 mm Hg de presión absoluta, preferentemente entre 80 mm y 115 mm Hg de presión absoluta. - - - - -

150.

Es sabido que cuando se someten hidrocarburos que presentan un peso molecular mayor que el del metano a temperaturas comprendidas dentro de la gama de la presente invención, los productos de la pirólisis comprenden metano. La descomposición del metano así producido se prosigue para formar acetileno e hidrógeno según la presente invención. Así pues, es evidente que si se utilizan hidrocarburos de peso mayor que el del metano, ya sea como tales, ya sea como impurezas de la materia de carga

155.

del metano, la reacción se prosigue sensiblemente de la misma manera que para la pirólisis del metano a partir de una materia de carga inicial. Además, dado que la descomposición primaria de los hidrocarburos más pesados se produce más rápidamente que el cracking del metano propiamente dicho, resulta que el cracking del metano constituye igualmente el estado de regulación de la pirólisis de estas materias para proporcionar acetileno. Así pues, la velocidad espacial óptima en el reactor para la pirólisis de los hidrocarburos de mayor peso molecular se encuentra hacia el extremo más bajo de la gama antes mencionada, es decir cuando la velocidad espacial eficaz (Se) se aproxima a 0,5 atmósferas<sup>-1</sup> segundo<sup>-1</sup>. Además, hasta el presente, se ha comprobado que, a los niveles ventajosos de la presión del reactor, es muy difícil ope-

160.

165.

170.

170. encuentra hacia el extremo más bajo de la gama antes mencionada, es decir cuando la velocidad espacial eficaz (Se) se aproxima a 0,5 atmósferas<sup>-1</sup> segundo<sup>-1</sup>. Además, hasta el presente, se ha comprobado que, a los niveles ventajosos de la presión del reactor, es muy difícil ope-

280628



175. rar con hidrocarburos de peso molecular mayor que el del metano a causa de la velocidad de formaci3n de cok y de alquitr3n, que es relativamente muy elevada. De acuerdo con el comportamiento del metano en presencia de hidr3geno, es de esperar que los hidrocarburos de mayor peso molecular, con una diluci3n de hidr3geno correcta, podrian asimismo ser pirolizados c3modamente en acetileno y en hidr3geno de un modo an3logo. Por ejemplo, podrian pirolizarse por este procedimiento hidrocarburos de mayor peso molecular obteniendo rendimientos elevados en acetileno y en hidr3geno, por ejemplo el etano, etc. - - - -
- 180.
- 185.

Bajo dicha relaci3n, utilizando hidr3geno como diluyente, el procedimiento de la presente invenci3n consiste en introducir una mezcla de metano y de hidr3geno en una zona reaccional en donde la temperatura m3xima reinante en la zona reaccional eficaz sea mayor que 1400°C, en evacuar el gas afluyente de la zona reaccional y en enfriar en el punto de evacuaci3n el gas afluyente a una temperatura de unos 600°C o menos; temperaturas m3s bajas son posibles y ventajosas. Dado que el gas ha sido calentado principalmente durante su paso a trav3s del reactor y es calentado y crackizado durante su paso a trav3s de la zona reaccional eficaz, la temperatura del gas alcanza un cierto valor m3ximo durante su paso a trav3s de la zona reaccional, antes del enfriamiento. Esta temperatura m3xima es la que caracteriza la reacci3n y la que se designa como temperatura m3xima de la zona reaccional. Las temperaturas m3ximas reinantes en la zona reaccional comprendidas entre 1450 y 2000°C son generalmente las preferidas, si bien una temperatura m3xima minuciosamente regulada comprendida entre 1500 y 1800°C aproximadamente

190.

195.

200.

205.

280628



da normalmente unos rendimientos óptimos además de una ausencia definitiva de contaminantes. - - - - -

La velocidad espacial (Sv) queda establecida del modo siguiente: - - - - -

$$Sv = V_f / V_r$$

en donde  $V_f$  = caudal de los gases de carga, m<sup>3</sup>/segundo medido a 0°C. y a una presión absoluta de 760 mm Hg.

$V_r$  = volumen del reactor, m<sup>3</sup>

210. No obstante, en este procedimiento perfeccionado, dado que el gas de carga no es metano puro sino una mezcla de metano e hidrógeno, una nueva expresión, designada en lo sucesivo como velocidad espacial eficaz (Se), ha sido definida del modo siguiente: - - - - -

$$Se = \frac{Sv}{P} = \text{seg.}^{-1} \text{ atmósfera}^{-1}$$

215. en la cual P es la presión total del reactor en atmósferas. - - - - -

Se calcula el volumen del reactor a partir del punto en donde la carga de los gases reaccionantes alcanza por primera vez una temperatura de menos de unos 250°C

220. de la temperatura máxima del reactor en el punto en donde se produce el enfriamiento. Las proporciones hidrógeno a metano, de la carga admitida en la zona del reactor, están comprendidas entre unas relaciones molares de 1:1 y de

39:1. Por consiguiente, la gama de valores de Se dentro de la cual puede ponerse en ejecución el presente proce-

225.



# 280628

dimiento, está comprendida entre 0,72 seg.<sup>-1</sup> atmósfera<sup>-1</sup> y 70,7 seg.<sup>-1</sup> atmósfera<sup>-1</sup>. - - - - -

230. A los fines de lo que precede, la fórmula anterior de la velocidad espacial eficaz es la definición de la velocidad espacial eficaz para la reacción. - - - - -

235. Cuando se le utiliza en el procedimiento selectivo a alta temperatura, el hidrógeno, tiene otra ventaja especial, dado que el procedimiento de por sí puede proporcionar una corriente de hidrógeno relativamente puro después de la eliminación del acetileno del gas afluente; así pues, no resulta necesario un proceso de separación complicado para eliminar o recuperar del gas afluente el metano que no ha reaccionado. En cambio, en el caso de los otros procedimientos de pirólisis descritos en la técnica anterior, si el metano que no ha reaccionado no se recupera, el metano eliminado o evacuado en el gas afluente constituye una pérdida inmediata de rendimiento en la utilización del metano. Además, el calentamiento y el enfriamiento del metano no recuperado conducen a una pérdida de energía que aumenta los gastos de operación. -

240. Por otra parte, en otros tipos de procedimientos en que los gases afluentes están contaminados por grandes cantidades de óxido de carbono y de anhídrido carbónico, la utilización del hidrógeno como diluyente se hace imposible y no resulta indicada, dado que las reacciones desfavorables se producirían a temperaturas elevadas. Así pues, el presente procedimiento permite utilizar por primera vez y de un modo práctico la dilu-

250.



280628

255. oión con hidrógeno dentro de la fabricación del acetileno. - - - - -

260. Sin embargo, no es conveniente limitar la realización del perfeccionamiento a la aplicación de hidrógeno puro. Por ejemplo, si se desea utilizar el hidrógeno producido por el presente perfeccionamiento para la fabricación de amoníaco, puede utilizarse una mezcla que contenga hasta 1 parte de nitrógeno, ya sea en estado libre ya sea en estado combinado, por 3 partes de hidrógeno (la totalidad del hidrógeno de la carga y el previsto a partir de la pirólisis). Una tal mezcla presentaría

265. verdaderas ventajas si la carga para el procedimiento de fabricación del amoníaco tuviese que desembarazarse de trazas de impurezas por medio de un lavado por nitrógeno líquido, dado que el hidrógeno procedente de un tal lavado contendría naturalmente una cierta cantidad de nitrógeno.

270. De modo análogo, si tuviera que utilizarse el hidrógeno para la fabricación de metanol, se podría utilizar el óxido de carbono, el anhídrido carbónico u otro gas o su mezcla o compuestos de éstos últimos. Además, en el presente procedimiento, la concentración del acetileno en el gas afluente es suficientemente elevada

275. para permitir utilizarlo directamente sin separación suplementaria en los procedimientos que utilizan el acetileno como materia reaccionante. - - - - -

280. Es evidente que a causa de la duración relativamente corta de la permanencia concedida al gas reaccionante en la zona reaccional, las temperaturas máximas antes mencionadas deben ser alcanzadas en un período de

280628



285. tiempo muy corto. Es también evidente que para hacer que el gas descienda a temperaturas sensiblemente más bajas que la temperatura máxima en cuestión se requiere un enfriamiento rápido compatible con la corta duración de la permanencia en la zona reaccional. Este enfriamiento debería ser efectuado preferentemente a una temperatura de 300°C o menos. No obstante, normalmente, un enfriamiento rápido a una temperatura de 700°C o menos, por ejemplo 500°C, es posible y ventajoso. Gracias a este enfriamiento se evita una descomposición, una hidrogenación o polimerización del acetileno producido. Esto es especialmente importante en presencia del hidrógeno. Se puede proseguir entonces el enfriamiento a la temperatura ambiente con una velocidad considerablemente menor y más clásica. Para alcanzar la gran velocidad de enfriamiento inicial, se utiliza normalmente una inyección de gas o de líquido frío en el producto gaseoso. Naturalmente, es preferible que el gas o líquido arrastrado o admitido en los gases producidos calientes sea de naturaleza tal que no contamine la corriente de producto con gases que sean difíciles de eliminar y que de esta manera anularían ciertas ventajas de la invención. El gas afluente puede enfriarse por expansión a través de una tobera de Leval de modo que proporcione una caída rápida de la temperatura. Los gases afluentes a gran velocidad obtenidos de esta manera pueden pasar a través de una turbina para extraer una parte de su energía, y pueden mezclarse con agua u otro medio de enfriamiento. La presión reinante en la zona reaccional es esencialmente la presión atmosférica, si bien pueden utilizarse presiones mayores que alcanzan hasta 5 atmósferas como límite cómodo del nivel de pre-
- 290.
- 295.
- 300.
- 305.
- 310.



280628

315.

sión en las operaciones industriales de recuperación. Los rendimientos varían cuando se utiliza una dilución mediante hidrógeno. - - - - -

320.

Una disposición que se da a título ilustrativo, destinada a ser utilizada para la puesta en ejecución de la presente invención a escala de laboratorio, se representa en las figuras 1 a 3 de los dibujos adjuntos. - - -

325.

La figura 1 es una vista esquemática de los elementos de este aparato, dado a título ilustrativo, en el cual la carga de metano cuidadosamente dosificada, con o sin dilución mediante hidrógeno, se hace pasar a través de una cámara reaccional calentada eléctricamente y es rápidamente enfriada en las condiciones anteriormente descritas. Así, por ejemplo, la temperatura máxima reinante en la zona reaccional está comprendida dentro de las gamas antes indicadas. La carga apropiada es retirada de su lugar de almacenamiento, dosificada y conducida a través de válvulas de regulación. A este efecto, si así se desea, la concentración escogida del hidrógeno diluyente es proporcionada por una cantidad de hidrógeno dosificada que se incorpora a la corriente de carga del metano. La presión de la materia de carga es medida y la corriente de carga es admitida en el reactor calentado eléctricamente. - - - - -

330.

Un reactor apropiado para la puesta en ejecución de la reacción descrita en la presente solicitud se representa en alzado interior en la figura 2 y en sección transversal en la figura 3. Tal como se representa

335.

340.



280628

345. en estas figuras, que se dan solo a título ilustrativo de la puesta en ejecución de la invención y no a título limitativo, se observa que el reactor (figura 3) consiste en un sistema concéntrico de tubos cilíndricos cuyo diámetro aumenta progresivamente. - - - - -

350. La carga que contiene el metano entra por la conducción 8 gobernada por una válvula 12, pasa a lo largo del reactor R y sale por el tubo de menor diámetro protector del termopar que mide las temperaturas reinantes en el reactor. En cuanto a su disposición el termopar 1 está constituido por un tubo protector de alúmina y un hilo termopar de aleación platino-platino-10% de rodio, dispuesto a lo largo del tubo de protección del

355. termopar sensiblemente vertical. Dicho tubo protector del termopar está dispuesto en el interior y a lo largo del tubo de mayor diámetro del reactor. Estos dos elementos y su relación mutua quedan representados en la figura 1. El termopar se utiliza para obtener una curva longitudinal de temperatura. El tubo 1 protector del termopar

360. (diámetro exterior 5 mm) es mantenido dentro del tubo 2 del reactor mediante prensaestopas situados en lugares fuera de la zona caliente. El tubo 2 (diámetro interior 6,25 mm) del reactor es de alúmina y está dispuesto dentro de un elemento de resistencia de grafito 3 destinado

365. a utilizar una corriente eléctrica de baja tensión que alcanza hasta 3 KV-amperios, proporcionando así suficiente calor para alcanzar dentro del tubo 2 del reactor una temperatura máxima de acuerdo con lo que se ha descrito precedentemente, por ejemplo de 1750°C. El espacio

370. anular 4 dispuesto en el interior del tubo 2 de mayor

280628



diámetro del reactor constituye así la sección recta del reactor. - - - - -

- 375. Alrededor del elemento calefactor de grafito 3 están dispuestas sucesivas paredes cilíndricas de material aislante. Así, por ejemplo, son utilizadas ventajosamente unas paredes refractarias 5 de óxido de zirconio y de silicato de aluminio, al mismo tiempo que una pantalla intermedia de radiación 6 de acero inoxidable y
- 380. una pared 7 de cobre para el exterior del horno o reactor. Es ventajoso que la pared externa 7 del reactor esté refrigerada por agua. En la pared externa del reactor está dispuesta una ventana 11 que permite observar una mirilla de un pirómetro óptico prevista en el tubo
- 385. del reactor (a través de una rendija dispuesta en el elemento de resistencia de grafito), proporcionando así un medio para determinar la temperatura. - - - - -

- 390. Al abandonar la zona reaccional, la corriente gaseosa afluyente penetra en la cámara de enfriamiento 9 en donde el gas producido, caliente a una temperatura comprendida entre 600 y 300°C o menos, se ve obligado a experimentar un enfriamiento rápido, tal como se ha descrito anteriormente. Conforme se ha indicado, lo más ventajoso es realizar el enfriamiento en este sitio por inyección de un fluido frío, ya sea gaseoso, ya sea líquido,
- 395. procedente de un enfriador 13. - - - - -

Los productos gaseosos que salen calientes son enfriados por una parte del gas afluyente que ha sido evacuado, enfriado y reciclado dentro de la cámara de en-



280628

400. friamiento por la bomba de reciclado 10. Puede efectuarse un enfriamiento suplementario por medio de agua que refrigere la superficie metálica exterior de la cámara de enfriamiento. El análisis de los componentes gaseosos del producto afluente se efectúa por cromatografía en fase gaseosa y/o por espectrografía de masa. - - - - -

405.

Es evidente que pueden utilizarse otros sistemas y reactores apropiados para la puesta en ejecución de la presente invención siempre que los mismos proporcionen un grado conveniente de transmisión del calor a la fase de alimentación gaseosa y un enfriamiento conveniente e inmediato de la reacción después de la zona reaccional del reactor. - - - - -

410.

Como dispositivos apropiados, pueden citarse entre otros los que contienen una zona reaccional formada por un espacio comprendido entre estrechos canales de materia refractaria calentados a alta temperatura; un espacio comprendido entre espigas calentadas, dispuestas regularmente, de carbón o de material refractario para altas temperaturas; un espacio comprendido entre pequeñas partículas previamente calentadas por una corriente móvil; así como el tipo de reactor de espacio anular utilizado en la presente descripción de la invención. El reactor utilizado debe disponer de medios para que el medio calefactor alcance una temperatura elevada razonablemente uniforme dentro de la zona reaccional de modo que el gas en curso de pirólisis no resulte descompuesto de manera apreciable a temperaturas más bajas que las deseadas. El medio calefactor debe también disponerse de modo

415.

420.

425.



280628

430. que se produzca una pérdida mínima de presión dentro del aparato. - - - - -

435. La substancia sólida más corriente que hay que eliminar de dicho producto afluente mediante un colector de materias sólidas está constituida por pequeñas escamas de carbón que se forman como producto de pirólisis. Se han encontrado tan solo pequeñas cantidades de productos líquidos condensables, por lo cual se ha considerado innecesario prever un medio para actuar sobre tales productos y ningún medio ha sido empleado. Puede utilizarse cualquier sistema de bombeo apropiado, tal como el representado esquemáticamente en la figura 2. Así, puede utilizarse la bomba principal 14 para aspirar la carga y el hidrógeno diluyente y los productos gaseosos a través del reactor R y de la cámara de enfriamiento 9. Puede recurrirse a una bomba de reciclado 10 para reciclar una parte del producto a través de un enfriador 13 y para conducirlo de nuevo a la cámara de enfriamiento 9 con miras al enfriamiento rápido e inmediato del producto afluente que va obteniéndose y que abandona el reactor. Además, se puede prever un sistema de toma de muestras del gas

440. más allá de la bomba principal, que comprenda un contador volumétrico de gas y una válvula de toma de muestras del gas. - - - - -

445. Transformación y rendimientos.

455. A título ilustrativo de las transformaciones de la carga de metano en acetileno y en hidrógeno realizadas según el procedimiento de la presente invención,

280628



460. pueden citarse las transformaciones del metano representadas gráficamente en la figura 4, en las cuales la presión alcanzada en el reactor ha sido de 100 mm Hg aproximadamente. El eje de las  $x$  de este gráfico representa los mols de metano que desaparecen durante la pirólisis por cada 100 mols de carga, sobre la base de operar sin reciclado. El eje de las  $y$  representa los mols transformados en acetileno por cada 100 mols de carga de metano en el curso de un solo paso o sin reciclado en la zona reaccional precedentemente definida. - - - - -

470. Se han obtenido gran número de datos a partir de resultados de ensayos efectuados a título de ejemplo con gran cuidado para delimitar las condiciones operatorias, utilizando a la vez metano sólo y metano con hidrógeno diluyente como carga. Las líneas seguidas de este diagrama muestran los valores para cada una de los diferentes valores representativos de la temperatura máxima dentro de la zona reaccional. Las líneas seguidas antes mencionadas, trazadas para mostrar una serie de temperaturas máximas del reactor, definen los resultados obtenidos en las condiciones especificadas. Los resultados comparativos obtenidos con temperaturas máximas de 1350 y 1450°C, temperaturas menores que las de la presente invención, es decir inferiores a 1500°C, pero reinantes en una zona reaccional que se aproxima al estado isoter-

475. mo, se indican en la parte inferior de la figura 4. Se observará en particular que no existe más que una velocidad espacial para una temperatura dada, que defina la desaparición del metano y su transformación en acetileno.

480. Por ejemplo, a un valor de desaparición de 80 mols de metano por cada 100 mols de carga sobre la base de ope-

485.



280628

490. rar sin reciclado y a una temperatura correspondiente a la línea seguida de 1550°C de temperatura máxima, la velocidad espacial que da estos resultados es de 3,3 seg<sup>-1</sup> aproximadamente, según se ha descrito anteriormente. De hecho, la desaparición del metano puede ponerse en correlación con una ecuación de velocidad de primer orden para una presión homogénea de los gases. Así, se puede expresar aproximadamente la desaparición del metano por la ecuación: - - - - -

$$k = 0,721 \times 10^{12} e^{-75\,400/RT} \text{ seg.}^{-1}$$

en donde R es la constante de los gases, y T es la temperatura en grados Kelvin. - - - - -

500. La serie de líneas a trazos dibujadas según diferentes ángulos a partir del origen de la figura 4 muestran el rendimiento en función de la relación entre la transformación y la desaparición, es decir que los mols de metano transformados en acetileno por cada 100 mols de metano desaparecido. La línea superior o a 45° representa el rendimiento de 100 % y cada línea inferior tiene indicado su valor respectivo. Este rendimiento solo se basa naturalmente en el metano que desaparece en un solo paso; y de hecho representa el que se obtendría sobre una base de conjunto si la totalidad del metano de la corriente producida debiera pasar continuamente de nuevo a través del reactor en las mismas condiciones.

510. Se trata de relaciones simplemente aritméticas que indican el rendimiento susceptible de ser obtenido por reciclado del metano no transformado. Si se traza una recta pasando por el origen, de modo que sea tangente a cada

280628



515. una de las líneas seguidas o de temperatura, se representa en cada caso el rendimiento máximo sobre una base de conjunto correspondiente a una temperatura dada del reactor. La curva marcada a trazos que une estos puntos de tangencia indica de un modo general los rendimientos máximos que pueden ser alcanzados, en función de la temperatura de funcionamiento. Para las transformaciones inferiores, debe hacerse notar que como subproducto se obtiene también etileno. - - - - -

520.

525. Se deduce asimismo de un examen del gráfico de la figura 4 que en los límites críticos anteriormente definidos la relación de los factores críticos puede ser modificada considerablemente a voluntad. Así, a 1650°C, por ejemplo, si se desea conservar el consumo de conjunto del metano, un funcionamiento a una velocidad en la que se hagan desaparecer 80 mols de metano por cada 100 mols de carga de metano corresponde a 65 mols de metano transformado en acetileno por cada 100 mols de la carga en un solo paso. Si se hace pasar de nuevo el metano no transformado a través del reactor, el rendimiento de conjunto sobre una base molar según este procedimiento será de 94%, es decir que 94 mols de metano son transformados en acetileno por cada 100 mols de metano desaparecido. -

530.

535.

540. Sin embargo, si el metano no transformado no puede ser recuperado y ser reciclado cómodamente a través del reactor, puede operarse dentro del marco de la invención en condiciones de transformación máxima del metano en acetileno sobre la base de un sólo paso. Esto se indica mediante la línea curva de puntos que pasa por



280628

545. el punto más elevado de cada una de las líneas de temperatura del gráfico de la figura 4. Así, en el curso de un solo paso, a una temperatura máxima de pirólisis de 1650°C, una desaparición de 91 % del metano cargado en el reactor corresponde a una transformación de 80 mols de metano en acetileno por cada 100 mols de metano y esto

550. constituye la transformación más elevada o máxima susceptible de ser obtenida a esta temperatura en unas condiciones cualesquiera de velocidad espacial. - - - - -

555. Conviene observar que para una línea cualquiera de temperaturas, la curva que representa la transformación máxima se encuentra siempre a la derecha de la curva que representa el rendimiento máximo y la transformación máxima corresponde siempre a una transformación mayor que la del rendimiento máximo; asimismo, se encuentra siempre a un valor mayor de desaparición del acetileno. Esto es

560. posible a causa de que para la transformación máxima, una parte del acetileno formado se descompone tal como se representa para la correspondiente desaparición mayor.-

565. Finalmente, cabe desear que el producto gaseoso se obtenga de tal modo que, después de la eliminación del acetileno, quede una corriente de hidrógeno relativamente puro y que contenga cantidades muy débiles de metano. A este propósito, a 1650°C, es evidente que una desaparición de 99 % del metano cargado, es decir 99 mols de metano que desaparezcan durante la pirólisis por cada 100

570. mols de la carga de metano, corresponde a 72 mols de metano transformado en 36 mols de acetileno por cada 100 mols de carga en el curso de un solo paso. Esta curva



# 280628

575.

muestra así la puesta en ejecución del procedimiento para valores de desaparición mayores que los correspondientes a la transformación máxima. - - - - -

580.

El gráfico de la figura 4 define de modo general las condiciones para cualquier funcionamiento que se desee; es decir una transformación máxima por cada paso, un rendimiento máximo, una cantidad mínima de metano no transformada en el gas afluente, etc. - - - - -

585.

Debe observarse asimismo que después de la separación del acetileno del producto gaseoso por los procesos clásicos, puede obtenerse hidrógeno de mayor pureza y una mejor utilización del metano que la que es susceptible de obtenerse por el cracking primario en acetileno por una pirólisis ulterior de segundo estadio del gas afluente. - - - - -

590.

Las curvas a línea seguida representadas sobre la figura 4 indican la transformación en acetileno a temperaturas de 1750° y 1800°C. Estas curvas son basadas en una correlación de todos los datos obtenidos, incluyendo tanto los obtenidos a estas temperaturas como los obtenidos a otras temperaturas más bajas. Las condiciones operatorias son tan críticas en esta región que aún cuando los datos disponibles indican claramente la aptitud para la puesta en ejecución del procedimiento, los mismos no son suficientemente precisos para definir las curvas con precisión. - - - - -

595.



280628

600. Así, operando a temperaturas máximas de 1800°C a 2000°C, y en los demás límites críticos anteriormente descritos, pueden alcanzarse desapariciones de metano de 99 % y rendimientos en acetileno utilizando 99 mols por cada 100 mols de la carga de metano que desaparece. Las temperaturas superiores a 2000°C dan una ligera mejora

605. práctica de la cantidad o de la pureza de rendimiento en acetileno, y pueden conducir a la presencia de cantidades considerables de diacetileno en el gas afluente. -

610. Debe hacerse observar que los rendimientos máximos indicados en la descripción de la figura 4, aunque sean dados a título indicativo de los que como promedio se obtienen, no representan necesariamente los rendimientos más elevados susceptibles de ser obtenidos dentro del marco de la presente invención en el curso de un solo paso, o como consecuencia de una serie de pasos. - - -

615. Los ejemplos siguientes, escogidos entre las numerosas determinaciones experimentales que han sido efectuadas para definir las curvas de la figura 4, se dan también a título ilustrativo de la invención. En cada ejemplo, las expresiones  $C_0$ ,  $C_A$  y  $C_E$  quedan definidas del modo siguiente: - - - - -

620.

- $C_0$  = mols de metano desaparecido por cada 100 mols de carga por paso.
- $C_A$  = mols de metano transformado en acetileno por 100 mols de carga por paso.
- $C_E$  = mols de metano transformado en acetileno por cada 100 mols de carga por paso.



280628

Además, los análisis presentados dejan de indicar que en casi todos los ensayos aparecen unos porcentajes de algunas decenas de otros hidrocarburos, en gran parte de etano. - - - - -

625.

EJEMPLO 1

Se ha hecho pasar un gas consistente en 99 % de metano y que contiene reducidas cantidades de nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y óxido de carbono a través de un reactor del tipo anteriormente descrito; el volumen de gas cargado en el reactor, es decir el caudal volumétrico de la carga de hidrocarburos a 0°C y a 1 atmósfera de presión absoluta, que puede ser expresado por  $V_p$ , respecto al volumen libre de la zona reaccional, es decir la zona reaccional en donde se alcanza la temperatura pirolítica máxima, y que puede ser expresado por  $V_r$ , es de 1,95 segundo<sup>-1</sup>. La zona reaccional, según se ha definido anteriormente, empieza en el sitio a lo largo del reactor en donde se alcanza una temperatura medida de unos 250°C por debajo de la temperatura máxima observada y termina en el punto de enfriamiento. Naturalmente, la parte del sistema cuya temperatura se halla por debajo de la temperatura de la entrada de la zona reaccional puede ser considerada como una sección de precalentamiento en la que se produce una pequeña parte de la reacción total. -

630.

635.

640.

645.

La velocidad espacial de 1,96 seg.<sup>-1</sup> se elige como medio de descripción del tiempo de contacto de los gases en la zona reaccional, a causa de que el cálculo clásico del tiempo de contacto está sometido a diferen-



280628

- 650. cias de interpretación por razón del rápido cambio de volumen y de la transformación de los gases. Para este ejemplo, la velocidad espacial de  $1,96 \text{ seg.}^{-1}$  corresponde a un tiempo o duración de contacto de 0,010 segundos aproximadamente. Todos los volúmenes utilizados en la presente solicitud, a menos que se indique lo contrario, indican los volúmenes en condiciones clásicas de 0°C de 1 atmósfera de presión. La presión media del reactor ha sido mantenida a 101 mm Hg de presión absoluta, y la temperatura máxima de la zona reaccional del horno entre 1550 y 1575°C. A la salida del reactor, es decir a la salida de la zona reaccional, el producto gaseoso se ha enfriado mediante producto gaseoso de reciclado enfriado que ha sido reciclado a una velocidad aproximadamente 10 veces mayor que la velocidad del producto gaseoso. La mezcla y el enfriamiento se producen en un cabezal refrigerado por agua. - - - - -
- 655.
- 660.
- 665.

El análisis del producto en tanto por ciento en volumen es el siguiente: - - - - -

Acetileno	=	16,1%
Etileno	=	0,7%
Hidrógeno	=	76,6%
Metano	=	5,6%

lo cual corresponde a :

C <sub>O</sub>	=	87,8%
C <sub>A</sub>	=	60,0%
C <sub>B</sub>	=	2,6%



280628

670. Esto parecería representar la transformación sensiblemente máxima del metano en acetileno por cada 100 mols de carga de metano en un solo paso a esta temperatura, y corresponde a un rendimiento de conjunto de 68,4 mols de metano transformado en acetileno por cada 100 mols de metano desaparecido. - - - - -

675. Debe observarse que los símbolos  $V_f$ ,  $V_R$ ,  $C_o$ ,  $C_A$  y  $C_E$  empleados en la presente solicitud y que pasan a ser utilizados a continuación, tienen la misma significación que anteriormente. - - - - -

EJEMPLO 2

680. (a) - Se ha hecho pasar un gas constituido por más de 99 % de metano a través de un reactor del tipo anteriormente descrito y utilizado en el Ejemplo 1, con una temperatura máxima en su zona reaccional comprendida entre 1650 y 1675°C. Se ha regulado el caudal de metano a través del reactor de modo que  $V_f/V_R = 1,84 \text{ seg.}^{-1}$ .  
 685. La presión absoluta media del reactor ha sido de 100 mm Hg. Se ha enfriado el producto gaseoso como en el Ejemplo 1. - - - - -

690. El análisis del producto en tanto por ciento en volumen ha sido: - - - - -

Acetileno	=	21,1%
Etileno	=	0,0%
Hidrógeno	=	74,0%
Metano	=	4,9%

lo cual corresponde a: - - - - -



280628

$C_o$  = 90,7%  
 $C_A$  = 80,5%  
 $C_E$  = 0,0%

695.

Esto representa una transformación sensible-  
 mente máxima del metano en acetileno por cada 100 mols  
 de carga de metano en un solo paso a esta temperatura, y  
 corresponde a un rendimiento global de 88,6 mols de meta-  
 no transformado en acetileno por cada 100 mols de metano  
 desaparecido. - - - - -

700.

(b) - Repitiendo el proceso anterior, excepto  
 en que la velocidad espacial  $V_F/V_R$  se modifica a 4,85  
 seg.<sup>-1</sup>, se obtienen los valores siguientes: - - - - -

$C_o$  = 64,3%  
 $C_A$  = 57,2%  
 $C_E$  = 0,7%

705.

lo cual corresponde a un rendimiento global de 89,1 mols  
 de metano transformado en acetileno por cada 100 mols de  
 metano desaparecido. Sin embargo, debe observarse que,  
 aún cuando el rendimiento global sea ligeramente mayor,  
 en este producto existe etileno y metano en cantidades  
 mayores. - - - - -

710.

Como ejemplos de las transformaciones del meta-  
 no contenido en una mezcla de carga de metano y de hi-  
 drógeno en acetileno y en hidrógeno, realizadas según  
 un aspecto de la presente invención, pueden citarse las  
 transformaciones del metano representadas gráficamente



280628

715. en las figuras 5 y 6, en las cuales se indican respectivamente el efecto de la temperatura y de la relación entre el metano y el hidrógeno de la carga. En cada caso, los ejes de las x de estos gráficos representan los mols de metano que desaparecen durante la pirólisis por cada 100 mols de metano admitido en el reactor sobre la base de operar sin reciclado. Los ejes de las y representan los mols de metano transformados en acetileno por cada 100 mols de metano admitido en el reactor, al igual que para los ejes de las x, sobre la base de operar sin reciclado y para un solo paso a través de la zona reaccional precedentemente definida. - - - - -

725. Se han obtenido gran número de datos a partir de numerosos ensayos, efectuados a título de ejemplo, a fin de delimitar las condiciones operatorias, utilizando el hidrógeno como diluyente de la carga de metano. Las curvas del gráfico representadas en la figura 5 muestran los valores para cada una de las diferentes temperaturas, y las indicaciones de temperatura corresponden a la temperatura máxima reinante en la zona reaccional. Dado que experimentalmente es difícil fijar de un modo exacto a un nivel determinado la temperatura máxima de la zona reaccional, estas curvas representan en realidad una serie de ensayos con algunos grados de diferencia respecto las temperaturas mencionadas. De modo general son a menos de 20°C de las temperaturas mencionadas, Así pues, las curvas de línea seguida antes mencionadas, trazadas a título ilustrativo pero no limitativo de una serie de temperaturas máximas del reactor, definen los resultados obtenidos en las condiciones especificadas. En estas se-
- 730.
- 735.
- 740.



# 280628

745.

ries de ensayos, debe observarse que la desaparición del metano viene definida por la "velocidad espacial eficaz" Se, para una temperatura dada. La transformación en acetileno varía ligeramente según la velocidad del aumento de temperatura antes de la temperatura máxima y la velocidad de la disminución de temperatura en la zona de enfriamiento, pero las curvas representan unas condiciones que pueden ser fácilmente obtenidas por técnicas clásicas. - - - - -

750.

La desaparición de metano en la variante del procedimiento que utiliza hidrógeno, se produce asimismo por medio de una reacción pirólítica en fase gaseosa homogénea de primer orden, cuya velocidad se ha comprobado que es aproximadamente: - - - - -

755.

$$k = 0,3 \times 10^{12} e^{-75,400/RT} \text{ seg.}^{-1}$$

en donde R es la constante de los gases y T es la temperatura en grados Kelvin. Esto se halla perfectamente de acuerdo con los datos publicados en la literatura para la descomposición homogénea en fase gaseosa del metano; estos datos han sido obtenidos en una larga gama de temperaturas y de presiones, en numerosos tipos diferentes de sistemas dotados de superficies de distinta naturaleza, dentro de una amplia gama de relaciones de superficie a volumen, y con relaciones de longitud a diámetro (o sección recta) muy distintas. - - - - -

760.

765.

Se dispone además de numerosas referencias para lo que parece ser la descomposición catalítica del metano, en las que las velocidades de descomposición son mucho



280628

770. mayores, y otras en las que el rendimiento en cok o en hidrocarburos de peso molecular elevado es considerablemente superior. Dado que los resultados dados por la presente solicitud concuerdan perfectamente con los resultados de una reacción homogénea, parece que estos efectos se hallen ausentes en este caso. Así pues, se estima
775. que el procedimiento descrito, gracias a aproximarse estrechamente a una zona reaccional isoterma, queda afectado por la regulación precisa de la duración de la reacción y por un efecto del hidrógeno que favorece la descomposición del metano en acetileno respecto a la descomposición en cok cuando el reactor funciona a temperaturas sensiblemente mayores que 100 mm Hg de presión absoluta. - - - - -
- 780.

785. La recta a 45° que pasa por el origen representa unos rendimientos de 100 % de acetileno con relación al contenido de metano de la carga. La serie de rectas a trazos que pasan por el origen formando diferentes ángulos muestran el rendimiento en función de la relación entre la transformación y la desaparición, es decir de los mols de metano transformados en acetileno por cada 100 mols de metano desaparecido, y cada línea inferior lleva indicado su valor respectivo. Estas líneas a trazos son basadas naturalmente sobre la desaparición del metano en un solo paso; de hecho, representan el resultado que se alcanzaría finalmente como resultado global si la totalidad del metano que no ha reaccionado de la corriente del producto fuese reciclada continuamente dentro del reactor en las mismas condiciones. Dichas

790. líneas representan unas relaciones aritméticas que in-

795.



# 280628

800. dicen los rendimientos susceptibles de ser obtenidos reciclando el metano no transformado en las mismas condiciones. - - - - -

805. Si desde el origen se traza la tangente a cada una de las curvas representadas a trazo seguido, en cada caso la misma representaría en el punto de tangencia el rendimiento máximo global correspondiente a una temperatura dada del reactor. - - - - -

810. Resulta asimismo evidente, después de un examen del gráfico representado en la figura 4, que en los límites críticos anteriormente definidos, la relación de los factores críticos puede modificarse considerablemente a voluntad. Así, tal como se representa en la figura 5, a 1650°C y a 32,2 mols por ciento de metano en la carga, el valor máximo de la transformación global del metano en acetileno, es decir con relación al metano desaparecido, solamente se produce a aproximadamente 75% de desaparición de metano, lo cual corresponde a una transformación global de 83,3% en acetileno, en el supuesto de que el metano afluente sea reciclado en las mismas condiciones. Esto correspondería a la desaparición óptima de metano si se deseara conservar el metano y si se pirolizase una mezcla de 32,2% de metano en el hidrógeno a 1650°C y a una presión absoluta del reactor de 1 atmósfera aproximadamente. - - - - -

825. No obstante, en las mismas condiciones de concentración de la carga, de presión del reactor y de temperatura, si se desea obtener la transformación máxima

280628



830.

de metano en acetileno en un sólo paso, ésta se produciría a 91% aproximadamente de desaparición de metano, y correspondería a una transformación sin reciclado de metano en acetileno de 71% aproximadamente. El rendimiento de conjunto, con relación al metano transformado, sería de 78,2%. Esto constituiría el nivel óptimo de desaparición, en el caso de que no fuese cómodo o económico recuperar o reciclar el metano no transformado a través del reactor. - - - - -

835.

La transformación máxima de metano en acetileno en un sólo paso se produce siempre, para una curva dada, a la derecha, es decir para una desaparición mayor de metano, de la transformación en la que disminuye el rendimiento máximo del acetileno con relación al metano desaparecido. Esto puede explicarse por el hecho de que a la "velocidad espacial eficaz" inferior necesaria para la mayor desaparición del metano, una cierta parte del acetileno producido ha sido descompuesto o ha reaccionado de manera distinta, de modo que no sale del reactor en forma de acetileno. - - - - -

840.

845.

Además, puede ser conveniente obtener una composición del producto gaseoso tal que, después de eliminar el acetileno, quede una corriente de hidrógeno relativamente puro, que contenga cantidades muy reducidas de metano. Esto puede verdaderamente ser así cuando existen en la carga cantidades relativamente grandes de hidrógeno como diluyente. Así, si se desea eliminar del gas afluente una cantidad de metano tan grande como sea posible, pueden obtenerse rendimientos razonables en

850.

855.



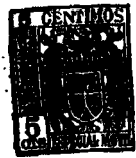
280628

860. acetileno para una desaparición de metano todavía mayor que aquélla en que se produce la transformación en acetileno por paso. Así, para una desaparición de metano de 96%, y, por otra parte, en las mismas condiciones, se produce una transformación en acetileno de 60%; el rendimiento global de este conjunto de condiciones es de aproximadamente 62,6%. De las curvas se deduce asimismo que pueden obtenerse rendimientos todavía más favorables de acetileno por paso, y asimismo sobre una base global, aumentando la temperatura a un nivel mayor en la zona reaccional. - - - - -

870. Así, el gráfico representado en la figura 5 define las condiciones para un funcionamiento cualquiera que se desee, es decir una transformación máxima por paso en acetileno, un rendimiento máximo de acetileno con reciclado del metano y una cantidad mínima de metano no transformado en el gas afluente. Debe hacerse notar que el gráfico representado en la figura 5 hace referencia a una mezcla de 67,8 mols % de hidrógeno y de 32,2 mols % de metano a una presión absoluta del reactor de 1 atmósfera aproximadamente. - - - - -

880. En ciertos casos, puede ser conveniente operar con relaciones considerablemente diferentes de metano a hidrógeno que las de la mezcla descrita en el ejemplo precedente, es decir en la figura 5. - - - - -

El efecto de las relaciones de metano a hidrógeno se indica gráficamente en la figura 6, en la cual a 1600°C y a una presión absoluta del reactor de aproxi-



# 280628

885. madamente 1 atmósfera, la pirólisis de una mezcla de 21,5 % de metano y de 78,5 % de hidrógeno es comparada con la de una mezcla de 32,2 % de metano y de 67,8 % de hidrógeno, aproximadamente en las mismas condiciones de temperatura y de presión del reactor. - - - - -

890. Se deduce de la figura 6 que a una presión absoluta del reactor de 1 atmósfera, el efecto del aumento de la relación de hidrógeno a metano afecta a los rendimientos de un solo paso y global del acetileno de modo análogo a la del aumento de la temperatura del reactor. Este efecto puede ser producido por la mayor estabilidad

895. del acetileno a las relaciones superiores de hidrógeno a carbono de la carga o al hecho de que la concentración del acetileno en el gas afluente sea inferior y, por consiguiente, que el acetileno reaccione más lentamente.

900. Así, se ha comprobado que aumentando la presión media del reactor a aproximadamente a 1,45 atmósfera de presión absoluta con una carga constituida por 32,2 % de metano y 67,8 % de hidrógeno, y con el reactor aproximadamente a 1650°C, la curva así obtenida de la transformación en función de la desaparición (véase figura 6),

905. la curva inferior, queda sensiblemente por debajo de la curva de 32,2 % de metano a una presión absoluta de 1 atmósfera. Dado que la presión parcial del metano de la carga a una presión total absoluta de 1,45 atmósferas es de casi 0,47 atmósfera, parece que tan sólo una parte

910. del efecto de dilución del hidrógeno con relación al rendimiento del acetileno es producida por la disminución de la presión parcial de los componentes de la mezcla, distintos del hidrógeno. - - - - -



280628

- Así pues, resulta evidente que el procedimiento óptimo de pirólisis no tiene que comprender necesariamente un solo reactor o un solo conjunto de condiciones reaccionales utilizadas en una serie de reactores. Por ejemplo, puede ser conveniente modificar las condiciones de temperatura, de presión y de concentración del metano en una serie de reactores. Esto constituye otra de las formas de realización previstas por la presente invención. Así, por ejemplo, el metano a la concentración más elevada podría ser parcialmente pirolizado a temperaturas muy altas, a un nivel de desaparición de metano en el que la eficacia de utilización del metano fuese máxima. Después de haber separado el acetileno del gas afluente ( y del etileno, si se deseara), el gas afluente consistiría en metano mayormente diluido por el hidrógeno. Esta mezcla podría entonces pirolizarse a una temperatura más baja para llegar a tener de nuevo una gran eficacia de utilización del metano. Después de haber separado el acetileno de esta corriente, una corriente muy diluida del metano en el hidrógeno podría ser comprimida a presiones considerablemente mayores que la presión atmosférica y pirolizada en un reactor en el que habría desaparecido prácticamente la totalidad del metano. - - - - -
- 915.
- 920.
- 925.
- 930.
- 935.

Debe hacerse observar que los rendimientos máximos indicados en la presente solicitud con referencia a las figuras 5 y 6, aún cuando indiquen los rendimientos obtenidos como promedio, no representan necesariamente los rendimientos más elevados susceptibles de ser obtenidos dentro del marco de la presente invención, en el curso de un solo paso o como consecuencia de una serie de pasos. - - - - -

940.



# 280628

945. Los ejemplos siguientes, obtenidos a partir de un gran número de determinaciones experimentales efectuadas para definir las curvas de las figuras 5 y 6, se dan también a título ilustrativo de la invención. En cada ejemplo, las expresiones  $C_O$ ,  $C_A$ ,  $C_E$  y  $Y_A$  son definidas del modo siguiente: - - - - -

$C_O$  = mols de metano desaparecido por cada 100 mols de carga de metano por paso.

$C_A$  = mols de metano transformado en acetileno por cada 100 mols de metano por paso.

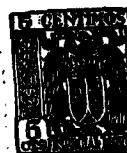
$C_E$  = mols de metano transformado en etileno por cada 100 mols de carga de metano por paso.

$Y_A$  = mols de metano transformado en acetileno por cada 100 mols de metano desaparecido.

955. Además, los análisis que se consignan dejan de indicar otros hidrocarburos, algunos de los cuales realmente aparecen en todos los ensayos, pero en la proporción generalmente de 0,4 mols % aproximadamente o menos, y cuyo total en todos los casos no excede de 1 % aproximadamente. Asimismo, el carbono sólido no ha sido indicado en estos análisis. - - - - -

### EJEMPLO 3

960. Se hace pasar un gas que contiene 32,2 mols % de metano y 68,8 mols % de hidrógeno a través de un reactor del tipo anteriormente descrito. Tal como se ha definido antes, la zona reaccional es la zona que empieza a una temperatura de unos 250°C por debajo de la temperatura máxima observada en la zona reaccional y termina



280828

965. en el sitio en donde se produce el enfriamiento. El volumen de la zona reaccional es de  $V_r$ ; la velocidad espacial  $S_v$  es el cociente del caudal total del gas, medido a 0°C y a una presión absoluta de 760 mm Hg en metros cúbicos por segundo, admitido en dicha zona reaccional

970. definida, dividido por el volumen de la zona reaccional en metros cúbicos. La "velocidad espacial eficaz"  $S_e$ , es obtenida del modo siguiente: - - - - -

$$S_e = \frac{S_v}{P} = \text{seg.}^{-1} \text{ atm.}^{-1}$$

en donde P es la presión total del reactor en atmósferas. En este ejemplo, la presión absoluta total del reactor es de aproximadamente 1 atmósfera. - - - - -

975.

Parte IA

La temperatura máxima observada en el reactor es de 1660°C.  $S_e = 14,5 \text{ seg.}^{-1} \text{ atmósfera}^{-1}$ . En estas condiciones operatorias, el gas afluente presenta el siguiente análisis (mols): - - - - -

980.

Hidrógeno	:	88,4 %
Metano	:	1,92 %
Acetileno	:	8,90 %
Etileno	:	<u>0,51 %</u>
		99,73 %

No obstante, en estas condiciones, los resultados de un solo paso son: - - - - -

$C_o$	=	92,4 %
$C_A$	=	71,5 %
$C_E$	=	4,1 %



280628

El rendimiento global (es decir con relación al metano desaparecido) del acetileno a partir del metano es : - - - - -

985.

$$Y_A = 77,3 \%$$

Parte IB

Se ha conducido este ensayo en las mismas condiciones que en el Ejemplo IA, pero la temperatura máxima del reactor ha sido de aproximadamente 1740°C y  $Se = 30,6 \text{ segundo}^{-1} \text{ atmósfera}^{-1}$ . En estas condiciones el análisis del gas afluente es: - - - - -

990.

Hidrógeno	:	87,1 %
Metano	:	2,46 %
Acetileno	:	9,78 %
Etileno	:	<u>0,29 %</u>
		99,63 %

El análisis anterior corresponde a las transformaciones siguientes: - - - - -

$C_o$	=	90,2 %
$C_A$	=	78,2 %
$C_E$	=	9,3 %
$Y_A$	=	86,8 %

Parte IC

Utilizando las condiciones del Ejemplo IA, pero a una temperatura máxima del reactor de 1520°C y  $Se = 2,65 \text{ seg.}^{-1} \text{ atmósfera}^{-1}$ , se han obtenido los resultados siguientes. El análisis del gas afluente es el siguiente

995.



280628

(mols %) : - - - - -

Hidrógeno	:	90,0	%
Metano	:	2,49	%
Acetileno	:	6,63	%
Etileno	:	<u>0,75</u>	%
		99,87	%

1000.

Las cifras descritas anteriormente corresponden a : - - -

C <sub>O</sub>	=	90,2	%
C <sub>A</sub>	=	52,6	%
C <sub>E</sub>	=	5,9	%
Y <sub>A</sub>	=	58,4	%

EJEMPLO 4

A una presión absoluta de 1 atmósfera aproximadamente, a una temperatura máxima de la zona reaccional de 1650°C y para  $Se = 28,1$ , con 21,5 mols % de metano en una mezcla de carga de metano y de hidrógeno, el análisis del gas afluente de la zona reaccional es el siguiente: - - - - -

1005.

Hidrógeno	:	90,2	%
Metano	:	2,23	%
Acetileno	:	7,20	%
Etileno	:	0,32	%

El análisis anterior corresponde a : - - - - -

C <sub>O</sub>	=	87,5	%
C <sub>A</sub>	=	78,5	%
C <sub>E</sub>	=	4,0	%
Y <sub>A</sub>	=	89,8	%



280628

EJEMPLO 5

1010.

Se hace pasar a través de la zona reaccional un gas que contiene 46,8 mols % de metano mezclado con 52,4 mols % de hidrógeno, 0,7 mols % de nitrógeno y una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> a una temperatura máxima del reactor de unos 1725°C. La presión reinante en el reactor es una presión absoluta de 1 atmósfera, y Se corresponde a 32,8 seg.<sup>-1</sup> atmósfera<sup>-1</sup>. - - - - -

1015.

En estas condiciones, el análisis del afluente gaseoso es el siguiente (mols %): - - - - -

Hidrógeno	:	83,25 %
Metano	:	5,12 %
Acetileno	:	10,74 %
Etileno	:	<u>0,45 %</u>
		99,56 %

Este análisis corresponde a los valores de transformación siguientes: - - - - -

1020.

C <sub>O</sub>	=	84,9 %
C <sub>A</sub>	=	63,5 %
C <sub>E</sub>	=	2,7 %
Y <sub>A</sub>	=	74,8 %

EJEMPLO 6

Se ha hecho pasar un gas que contiene aproximadamente 2,45 mols % de metano, 97,4 mols % de hidrógeno y 0,5 mols % de nitrógeno, a través de la zona reaccional a 1635°C a un caudal correspondiente a Se = 2,23 seg.<sup>-1</sup>

1025.



280628

atm.<sup>-1</sup>. A aproximadamente 1 atmósfera el afluyente gaseoso contenía el siguiente porcentaje molecular: - - - - -

Hidrógeno	:	99,0 %
Metano	:	0,51 %
Acetileno	:	0,34 %
Etileno	:	0,11 %

Este análisis corresponde a: - - - - -

C <sub>O</sub>	=	79,1 %
C <sub>A</sub>	=	27,8 %
C <sub>E</sub>	=	9,1 %
Y <sub>A</sub>	=	35,2 %

EJEMPLO 7

1030.

Se ha hecho pasar a través de la zona reaccional, a un caudal correspondiente a  $Se = 23,7 \text{ seg.}^{-1}$  atm.<sup>-1</sup> y a una temperatura máxima observada de 1780°C, un gas compuesto aproximadamente de 34,9 mols % H<sub>2</sub>, de 32,5 mols % CH<sub>4</sub> y de 32,6 mols % N<sub>2</sub> (existiendo al mismo

1035.

tiempo menos de 0,1 % a la vez de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>). La presión absoluta del reactor ha sido aproximadamente de 1 atmósfera. En estas condiciones se ha obtenido un gas afluyente que contiene los siguientes porcentajes: - - - -

Hidrógeno	:	65,9 %
Metano	:	9,39 %
Acetileno	:	8,33 %
Etileno	:	0,25 %

Estaban presentes otros gases hidrocarbureados, cada uno



280628

1040. en la proporción de 0,4 % o menos, y el gas afluente contenía aproximadamente 25 % de nitrógeno. - - - - -

Respecto a la carga de metano, este análisis corresponde a: - - - - -

C <sub>O</sub>	=	98,4 %
C <sub>A</sub>	=	67,6 %
C <sub>E</sub>	=	2,0 %
Y <sub>A</sub>	=	68,7 %

1045. Habiéndose efectuado la descripción que precede, debe hacerse constar que el objeto de la presente invención es el que se define en los términos de las reivindicaciones que siguen, ya sean consideradas aisladamente ya sean consideradas en combinación. - - - - -

N O T A

1050. Se declaran de propiedad y novedad para España y sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:-

R E I V I N D I C A C I O N E S

1055. 1. Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, caracterizado por calentar un hidrocarburo gaseoso en una zona reaccional de pirólisis a una temperatura superior a por lo menos 1450°C y que no exceda de 2000°C, y a una velocidad espacial muy elevada del hidrocarburo a través de la zona reaccional. - - - - -

280628



1060. 2. Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado por calentar un hidrocarburo gaseoso que contiene metano a una temperatura máxima de por lo menos 1500°C, estando comprendida la velocidad

1065. espacial del hidrocarburo a través del de la zona reaccional entre 20 seg.<sup>-1</sup> y 0,05 seg.<sup>-1</sup>. - - - - -

1070. 3.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura máxima está comprendida entre 1500 y 1750°C. - - - - -

1075. 4.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión reinante en la zona reaccional está comprendida entre 50 mm y 115 mm Hg aproximadamente. - - - - -

1080. 5.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura inicial de la reacción de pirólisis es de aproximadamente 250°C por debajo de la temperatura reaccional. - - - - -

1085. 6.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla, que contiene grandes cantidades de metano e hidrógeno, se calienta en un reactor de pirólisis a una temperatura máxima reinante en la zona reaccional del reactor de por

280628



lo menos 1450°C y que no exceda de 2000°C, estando comprendida la velocidad espacial eficaz de la mezcla a través de la zona reaccional entre 0,5 y 100 seg.<sup>-1</sup> atm.<sup>-1</sup>. - - - - -

1090.

7.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque las proporciones hidrógeno a metano en la mezcla están comprendidas dentro de la gama de relaciones molares de 1:1 a 39:1. -

1095.

8.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque la velocidad espacial efectiva a través de la zona reaccional está comprendida entre 0,72 y 70,7 seg.<sup>-1</sup> atm.<sup>-1</sup>. - - - - -

1100.

9.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se calienta en un reactor de pirólisis a una temperatura comprendida entre 1500°C y 1800°C. - - - - -

1105.

10.- Procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos a fin de producir acetileno e hidrógeno, según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de carga es una mezcla de metano, hidrógeno y nitrógeno. -

1110.

11.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PIROLISIS DE HIDROCARBUROS A FIN DE PRODUCIR ACETILENO E HIDROGENO". - - -

280628



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de cuatro láminas de dibujos que la ilustran.

1115.

BARCELONA, 31 AGO. 1962

P. A.

280328

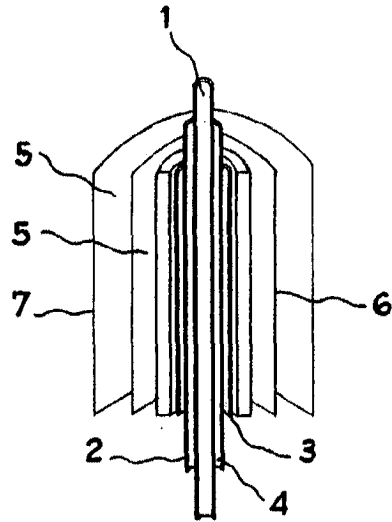


FIG. 1

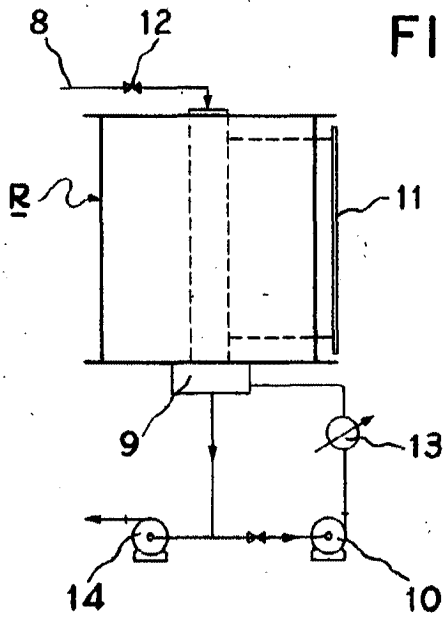


FIG. 2

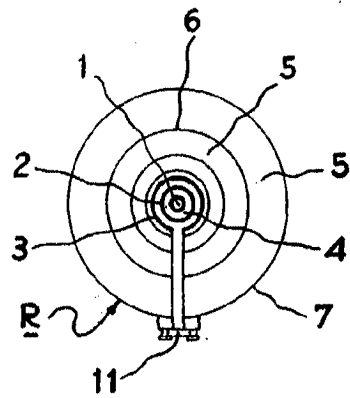


FIG. 3

BARCELONA, 31 MARZO 1960

*Amig*

280.28



PIROLISIS DEL METANO EN ACETILENO E HIDROGENO  
UN SOLO PASO A 100 MM HG DE PRESION

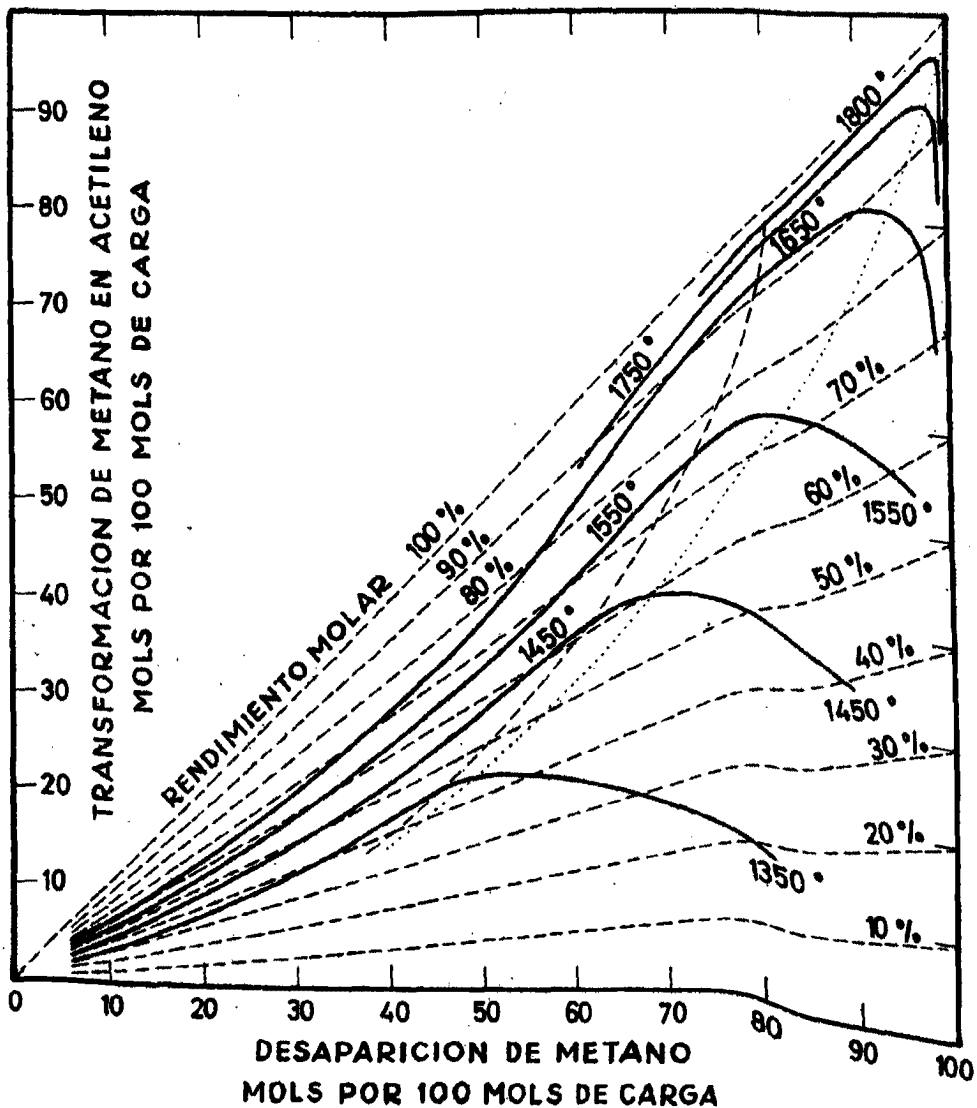


FIG. 4

BOGOTÁ, 31 DE ABRIL DE 1950

*[Handwritten signature]*

Escala variable

280028

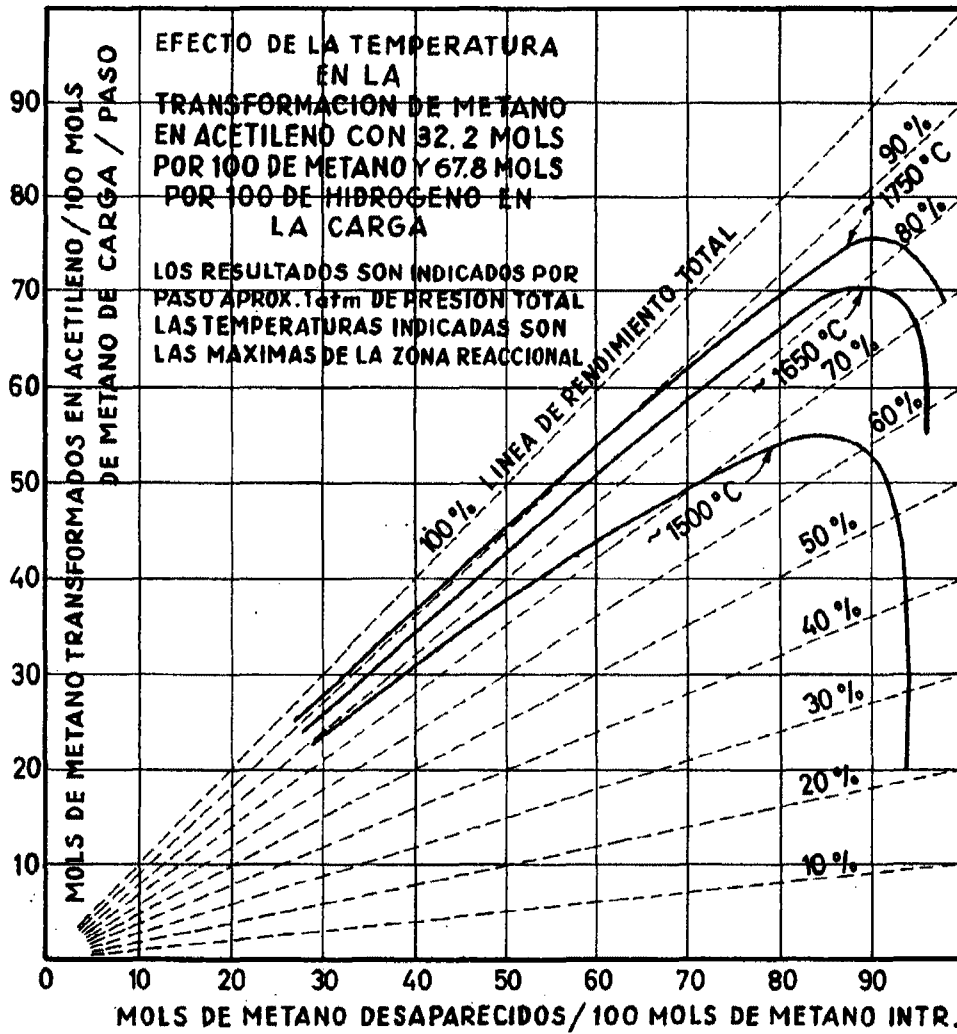


FIG. 5

BARCELONA, 31-10-1950

Escala variable

280628



**EFFECTO DE LA PRESION Y DE LA COMPOSICION DE LA CARGA  
SOBRE LA PIROLISIS DE MEZCLAS DE METANO-HIDROGENO  
A 1650° C DE TEMPERATURA MAXIMA EN EL REACTOR**

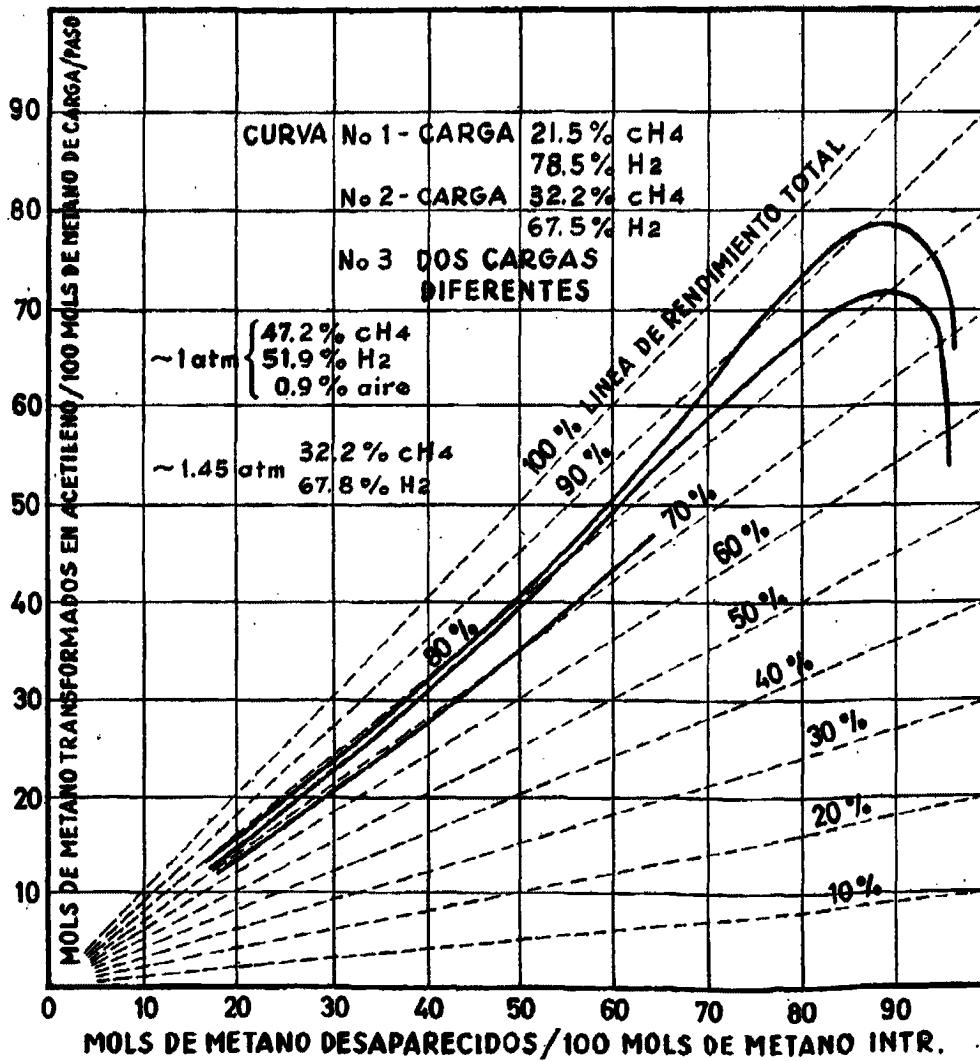


FIG. 6

BARCELONA, 31 1952

*Curry*

Escala variable