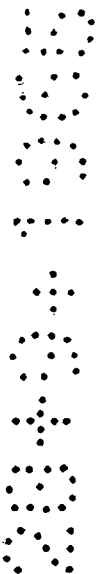




3 1 4 1 7 6

memoria descriptiva



CLASE DE
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

TECHNIKOIL, INC.
- sociedad norteamericana -

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

Cleveland, Ohio (EE. UU.)

OBJETO

" PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ACEBITES Y GASES A PARTIR
DE MATERIALES SOLIDOS QUE PUEDEN SER DESTILADOS "

PRIORIDAD:

Solicitud patente EE. UU. Serial Nº 375.068 del día
15 de Junio de 1964.

INVENTOR:

D. Marlin U. Zimmerman; de nacionalidad norteamericana.



314176

- 1 -

1
5
El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la destilación en seco de materiales tales como pizarras bituminosas, turba, serrín de madera, virutas de madera, carbón, arenas alquitranadas y otras sustancias destilables, pero se refiere especialmente a la destilación en seco de pizarras que contienen aceite.

10
15
En el pasado, muchos procedimientos para la destilación destructiva o pirólisis de combustible carbonoso sólido, tal como pizarra de aceite, han empleado procedimientos de lecho fijo o móvil, en que vapor o gas de escape en el agente pirolizador. También se han utilizado procedimientos de lecho fluidizado en la fase de pirólisis, actuando el gas fluidizador también como gas pirolizador. Sin embargo, un gas como medio pirolizador solamente, no es ventajoso por razones bien conocidas.

20
25
En el procedimiento de destilación del tipo considerado, es importante que el aceite de pizarra producido sea, o bien sustancialmente sin fraccionar o, por lo menos esté ligeramente fraccionado por cracking con el fin de que pueda obtenerse el máximo rendimiento. A este fin es esencial un exacto control de temperatura durante la fase de pirólisis del procedimiento. A causa de que la capacidad de calor por unidad de volumen de gas pirolizador es sustancialmente más bajo que la capacidad de calor de cuerpos sólidos de transmisión de calor, tales como bolas de metal o de cerámica, o partículas de ceniza de pizarra, se emplean necesariamente regímenes de flujo de gas sustancialmente



14 JUN

- 2 -

314176

1

mayores por unidad de entrada de calor a la zona de pirolisis, en comparación con los regímenes de flujo de cuerpos sólidos de transmisión de calor. El control de precisión de grandes volúmenes de gas es sustancialmente más difícil que el control del volumen menor de cuerpos sólidos y, correspondientemente, el control de temperatura dentro de la zona pirolizadora es relativamente más difícil utilizando gas como material pirolizador. Así se encuentra que el método más satisfactorio para procurar el requerido control de temperatura es emplear una transferencia de calor puramente de sólido a sólido durante la fase pirolizadora entre la pizarra cruda de aceite y cuerpos sólidos de transmisión de calor, mejor que por el empleo de un procedimiento, en el que el calor se transmite de gas a sólido; y desde allí, de sólido a sólido.

15

En adición a los grandes volúmenes de gas necesariamente empleados durante la pirólisis por gas, y la consiguiente dificultad en el control de temperatura, existe otro inconveniente inherente al emplear gas como material pirolizador. Como se ha mencionado, la capacidad de calor por unidad de volumen de gas es relativamente baja comparada con la capacidad de calor de cuerpos sólidos de transmisión de calor, tales como bolas de metal o de cerámica y, por esta razón, el gas pirolizador tiene que ser introducido a una temperatura considerablemente más alta que la temperatura óptima de pirolisis con el fin de calentar la pizarra de aceite al punto requerido. En tal caso tiene lugar

20

25



14 JUN

314176

1

el calentamiento excesivo local de la pizarra de aceite. Para evitar tal calentamiento excesivo pueden emplearse grandes caudales de agua, en cuyo caso puede encontrarse una considerable pérdida de partículas finas carbonosas. Naturalmente que ambos fenómenos de calentamiento excesivo y pérdida de finos carbonosos por arrastre son altamente inconvenientes y deben ser evitados.

5

10

15

Además, otro inconveniente mayor de la transmisión de calor de gas a sólido es que los gases no condensados, producidos durante la fase de pirólisis, se diluyen con los gases empleados para los fines de transmisión de calor, causando así la producción de un gas no condensable, de bajo valor calentador. Por ejemplo, en un procedimiento de pirólisis de gas a sólido, el valor calentador resultante del gas producido es del orden de 100B.t.u por pie cúbico, mientras que si se emplea una transmisión de calor de sólido a sólido, resultará un gas no condensable teniendo un valor térmico entre 700 y 1000 B.t.u. por pie cúbico.

20

25

En el caso de aceite de pizarra, el término de "pirólisis", al que se hace referencia a continuación, significa la conversión efectiva del querógeno, o materia orgánica en la pizarra de aceite, en aceite o vapores de aceite y gas. Incluido en el término de "pirólisis" está el procedimiento de separación de aceite desde otros materiales que contienen aceite, tales como arenas bituminosas y carbón. El residuo conteniendo carbón, que queda después de la pirólisis de la pizarra de aceite, se menciona a continuación como "coque de pizarra" y al coque de pizarra quemado

14 JUN



314176

1
5
10
15
20
25

se le menciona a continuación como "ceniza de pizarra".

Las condiciones aquí mencionadas de un control exacto de temperaturas y ausencia de calentamiento excesivo y producción de gas de alto valor calentador en la zona de pirólisis, pueden cumplirse si el calor requerido se agrega por medio de cuerpos precalentados de transmisión de calor. Puesto que estos cuerpos tienen un pequeño volumen en relación con la capacidad de calor, la caída de temperatura del medio calentador dentro de la zona de pirólisis no necesita ser tan grande como cuando se emplea gas, aún cuando el volumen de paso total por unidad de tiempo del gas se mantenga dentro de límites razonables. Por estas razones se emplea en la fase de la pirólisis del procedimiento según el invento, cuerpos sólidos de intercambio de calor teniendo una alta conductividad térmica que están directamente entremezclados con pizarra cruda para la pirólisis del aceite por ello. Tal procedimiento de pirólisis en sus diversas modificaciones se describe en varias patentes de EE.UU. Nos. 2.420.376, 2.592.783, 2.872.386, 2.984.602, 3.008.894, 3.020.209; reimpresión nO 24.094 y otras. Para recalentar los cuerpos sólidos transmisores de calor puede utilizarse, además de los residuos calientes de destilación, también calor obtenido por la combustión de gases combustibles desprendidos durante la pirólisis. Sin embargo, se ha descubierto que el uso exclusivo de cuerpos sólidos transmisores de calor como medios de transmisión de calor para la pirólisis de todos los sólidos, es algo costoso por el coste inicial de los cuerpos sólidos.



14 JUN 1944

314176

- 5 -

1

lidos y por el elevado coste de sustitución requerido por pérdida de los cuerpos sólidos transmisores del calor por rotura y desgaste durante el movimiento de ciclo continuo de estos cuerpos desde el calentador a la zona de pirólisis.

5

Un objeto del presente invento es procurar un procedimiento de recuperación más económico para aceite de pizarra y semejantes para aprovechar mejor el calor generado en el procedimiento y para reducir hasta casi la mitad el gasto normal en el procedimiento de la técnica anterior por la sustitución de cuerpos sólidos o bolas que transmiten calor. El procedimiento según el invento utiliza fases de pirólisis maestra y subordinada, que hacen superfluo el proceso de devolución de bolas desde el calentador a la unidad de retorta subordinada porque la ceniza de pizarra caliente, resultante de la combustión del coque de pizarra de la retorta maestra sirve de medio de transmisión de calor en la unidad subordinada.

10

15

20

25

Hablando generalmente, en una forma de la zona de pirólisis maestra, que es bien conocida en la técnica, se emplea un horno rotativo horizontal o ligeramente inclinado, a un extremo del cual se suministran cuerpos inertes, calientes, portadores de calor y al mismo extremo o al extremo opuesto se suministra pizarra cruda de aceite, relativamente fría, que ha sido triturada preferentemente a un tamaño menor que el de los cuerpos entrantes portadores de calor. Por ejemplo, el tamaño medio de la pizarra cruda puede ser desde un cuarto de pulgada a media pulgada y las bo-



14 JUN 1918

314176

-6 -

1

las pueden tener una pulgada de diámetro.

5

10

15

20

25

Antes de alimentarse en la retorta maestra, la mayoría de las pizarras de aceite se precalientan, preferentemente a una temperatura entre aproximadamente 400° y 600°F. A temperatura por encima de 600°F la pirólisis de la pizarra de aceite comienza con una pérdida consiguiente de vapores y gases de aceite. También a temperaturas más altas que alrededor de 600°F y la pizarra de aceite frecuentemente comienza a resultar pegajosa o gomosa y es indeseable que exista esta condición en el molde precalentado. La retorta puede ser un tambor rotativo, tal como el descrito más detalladamente en la patente de EE.UU. n.º 2.592.783. Se cargan bolas en el tambor y, a causa de la rotación del mismo, las bolas se mezclan con la pizarra de aceite o con otro material, que ha de ser tratado. Se disponen medios dentro del tambor rotativo para la separación continua y retirada de las bolas y del coque. También están previstos medios para el recalentamiento y devolución cíclica continua de las bolas calentadas volviendo al tambor rotativo. En el horno rotativo de pirólisis los cuerpos o bolas calentados que llevan el calor, se ponen en contacto íntimamente y se entremezclan con la pizarra cruda más fría, pirolizando por ello y vaporizando el aceite de la misma. El aceite puede extraerse de la pizarra de aceite a temperaturas, que van desde alrededor de 720° hasta 1.300°F dependiendo de la pizarra de aceite particular

14 JUN



- 7 -

314176

1

y del producto producido. El régimen de intercambio de calor en tal procedimiento es extremadamente alto, siendo del orden de 1.000B.t.u. por hora por pie cuadrado por °F. El procedimiento particular, que acaba de describirse, permite un régimen de paso total de pizarra más alto para un volumen de retorta dado y también evita la concreción y aglomeración de los cuerpos de transmisión suministrados al tambor giratorio.

Además de las ventajas recién enumeradas del tambor de pirólisis giratorio los cuerpos portadores de calor, que están usualmente contruidos de materiales tales como metal, cerámica o alúmina, se creé que ayudan a triturar la pizarra en partículas menores durante la pirólisis para efectuar por ello una considerable reducción de tamaño. Así, por ejemplo, se encuentra, después de pirólisis completa de la misma, según el procedimiento de este invento, que aproximadamente 90% de los residuos (coque de pizarra) pasa a través de la criba de 10 mallas. En la descripción arriba citada se considera, bien sea el flujo en contra-corriente o en paralelo de la pizarra y de las bolas y en muchos casos se prefiere el flujo paralelo.

En el procedimiento precedente de destilación maestra, como se ha indicado anteriormente, es necesario volver a calentar los cuerpos portadores de calor y esto se efectúa generalmente sacando continuamente las bolas enfriadas o cuerpos portadores de calor enfriados de la zona de pirólisis, haciendo pasar las bolas enfriadas a una zona calen-



14 JUN

314176

- 8 -

1

tadora, recalentando los cuerpos portadores de calor, por lo menos a la temperatura deseada de pirólisis y haciendo pasar los cuerpos recalentados portadores de calor volviendo a la zona de pirólisis. Este ciclo de entrada y salida de las bo-
5 las en el ciclo requiere energía adicional y el desgase de las bolas causado por todo este movimiento, hace necesario reemplazar frecuentemente bolas agrietadas, rotas o muy desgastadas.

El procedimiento del presente invenco incorpora el precedente y bien conocido procedimiento de pirólisis,
10 como primera medida, pero en adición a esto incluye una unidad de pirólisis subordinada que se realiza con el mismo. El reactor subordinado de pirólisis utiliza el calor residual dejando en el coque de pizarra más el calor ganado por la
15 combustión del carbón en el coque de pizarra para la pirólisis de pizarra nueva en el reactor subordinado sin la necesidad de hacerse mover en ciclo cuerpos portadores de calor. En efecto, el reactor subordinado de pirólisis no requiere en absoluto cuerpos portadores de calor, aunque se prefiere que estén presentes cuerpos sólidos sustancialmente permanentes,
20 resistentes al rozamiento, en el tambor subordinado giratorio de pirólisis.

El presente invento se comprenderá más fácilmente haciendo referencia al dibujo adjunto, en el que la pizarra fresca triturada, introducida aproximadamente a
25 60°F, en 1, se transfiere por gases calientes de combustión 2 en una línea 3 de subida de gas a un ciclón 4, donde se precalienta aproximadamente a 300-500°F. El gas de combustión sobrante del ciclón se dirige a una chimenea en 5. Las



14 JU

314176

1

5

10

15

20

25

bolas se calientan en el calentador 6 para bolas y las bo-
 las calientes (alrededor de 1.400°F.) se transportan, junto
 con la pizarra precalentada, al tambor 7 de pirólisis maes-
 tra, donde las bolas calientes se ponen en contacto con la
 pizarra y ocasionan la pirólisis de los materiales piroliz-
 zables en la pizarra y los vapores de aceite resultante: se
 extraen en 8. La pizarra usada (alrededor de 900°F) se ex-
 trae continuamente del tambor maestro de pirólisis en 9, y
 las bolas enfriadas (alrededor de 900°F) se extraen continua-
 mente del tambor maestro de pirólisis en 10 y se transpor-
 tan ^{por} un elevador de bolas 11 ó medio similar volviendo al
 calentador de bolas 6. El calor para el calentador de bo-
 las se suministra quemando un combustible y añadiendo aire
 en 12. El carbón residual o el coque de pizarra de 9 se que-
 ma con aire 13 en la unidad 14 de combustión de coque de
 pizarra, y la ceniza de pizarra caliente (alrededor de
 1.600°F) se recoge en un ciclón 15 y se hace pasar al tam-
 bor 16 subordinado de pirólisis junto con pizarra fresca 17
 (60°F. hasta alrededor de 500°F por medios precalentado-
 res) para causar la pirólisis de la pizarra y producir va-
 pores de aceite en 18 y una mezcla, de bajo contenido de car-
 bono, de coque de pizarra y ceniza de pizarra en 19, que pue-
 de descartarse o a su vez pasarse a otra unidad subordina-
 da de la manera precedente. Opcionalmente, puede inyectarse
 un combustible en 20, si fuera necesario para iniciar la
 combustión en la unidad de combustión 14. Se considera y se
 prefiere que el tambor o los tambores subordinados de piró-
 lisis contengan cuerpos sólidos resistentes a la fricción,



314176

1

5

10

15

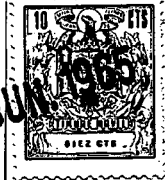
20

25

tales como bolas de metal, con el fin de molturar la mezcla de pizarra y de ceniza de la misma, facilitando así la transmisión de calor y evitando la concreción y aglomeración de la masa sólida. Una de las principales ventajas del esquema de retorta maestra-subordinada es que todo el calor de pirólisis se suministra por el coque sólido caliente de pizarra de la retorta maestra, y así no es necesario calentar ningún cuerpo sólido, portador del calor al exterior de la retorta subordinada. Así, se elimina en la porción subordinada del esquema la circulación de bolas y consiguiente desgaste y pérdida de dichos cuerpos portadores de calor.

Es bien conocido que la pizarra de aceite varía considerablemente en su contenido de querógeno, dependiendo de la situación del depósito de pizarra de aceite.

En muchos casos la pizarra de aceite en un mismo yacimiento variará en su contenido de querógeno y en la cantidad de residuo combustible, que deja en el coque de pizarra después de la pirólisis. Estas variables dependen algo de la profundidad de los estratos etc. Así, en el presente procedimiento se prefiere que la pizarra de aceite, que produce un coque de pizarra relativamente rico en carbono, al efectuar la pirólisis, se introduzca en la retorta maestra, y la pizarra de aceite, que deja un coque de pizarra relativamente pobre, puede alimentarse en la retorta o retortas subordinadas. De esta manera se hará un uso máximo del residuo de carbono en el coque de pizarra, y la mezcla de coque y ceniza de pizarra de la retorta subordinada, que será muy bajo en conteni-



14 JUN 1963

314176

1

do de carbono, puede descartarse como desperdicio. Se encuentra también dentro del alcance del presente invento el utilizar una única retorta maestra para alimentar dos o más unidades subordinadas, particularmente cuando la retorta maestra se alimenta con una pizarra, que produce un coque de pizarra, que es rico en contenido de carbono. Probablemente una de las propiedades físicas más significativas del aceite producido por el presente procedimiento es su punto de derrame extramadamente bajo. Se considera el ulterior descenso del punto de derrame del aceite producido por este procedimiento de la manera expuesta en las patentes de EE. UU. Nos. 2.018.243 y 3.034.979. También los métodos y aparatos descritos en las patente de EE. UU. Nos. 3.020.209 y 3.020.227 para la uniforme alimentación, calentamiento y extracción de los cuerpos sólidos portadores de calor son útiles en el esquema de retorta maestra del presente procedimiento.

5
10
15

N O T A.-

=====

20

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para obtener aceites y gases a partir de materiales sólidos que pueden ser destilados, caracterizado por comprender las fases de:

25

(A) en una primera zona, pirolizar dicho material sólido por contacto molturador de sólido contra sólido, con cuerpos sólidos portadores de calor para obtener



314176

1 vapores y gases de aceite, y un residuo sólido, carbonoso, separando dichos cuerpos portadores de calor de dicho residuo carbonoso, y

5 (B) en una segunda zona quemar el material combustible en el residuo carbonoso sólido para producir una ceniza residual portadora de calor, y

10 (C) en una tercera zona, pirolizar material sólido fresco por contacto de sólido contra sólido con dicha ceniza residual portadora de calor, para obtener vapores y gases adicionales de aceite.

2.- Procedimiento según la reivindicación anterior comprendiendo las fases de:

15 (A) en una primera zona pirolizar dicha pizarra de aceite por contacto molturador de sólido contra sólido con cuerpos sólidos portadores de calor para obtener vapores y gases de aceite, y un coque de pizarra, separando dichos cuerpos portadores del calor de dicho coque de pizarra, y

20 (B) en una segunda zona quemar el coque de pizarra para producir una ceniza sólida de pizarra, portadora de calor, y

25 (C) en una tercera zona pirolizar pizarra de aceite fresca por contacto molturador de sólido contra sólido con dicha ceniza de pizarra portadora de calor, para obtener vapores y gases adicionales de aceite.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los cuerpos sólidos portadores de ca-



314176

1

lor se extraen de la primera zona, se vuelven a calentar en una zona calentadora exterior y se vuelven a introducir en el ciclo de la primera zona para entrar en contacto con pizarra de aceite fresca.

5

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la pirolisis en las zonas primera y tercera se ejecuta a una temperatura en el régimen de alrededor de 750°F a 1.300°F.

10

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la pizarra de aceite se precalienta a una temperatura hasta alrededor de 600°F.

15

6.- Procedimiento para obtener aceites y gases a partir de materiales sólidos que pueden ser destilados.

15

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Junio de 1965.

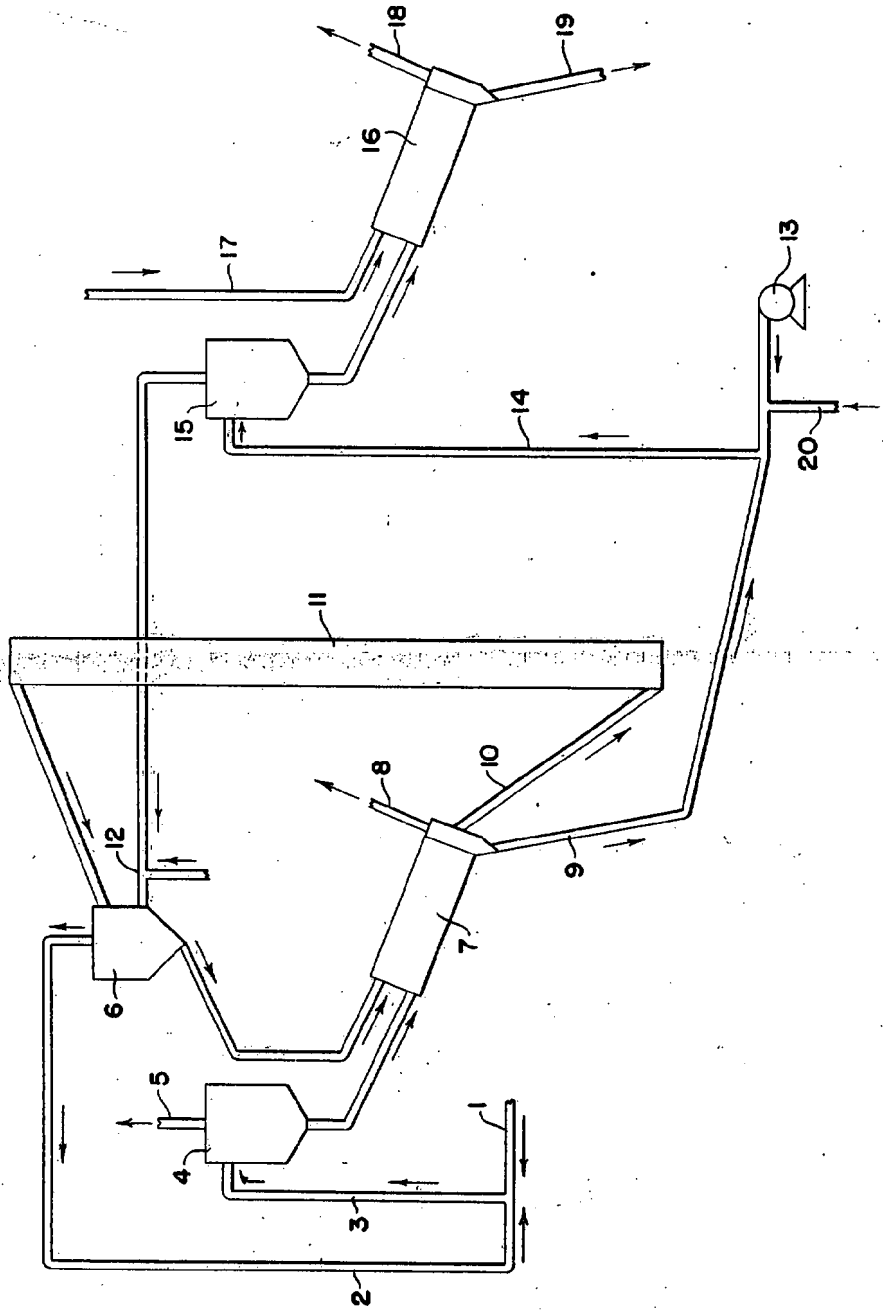
20

CARLOS ROEB

25

314176

314176



ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEF

D.E.

