

357237

P.- 39.105

EPS/943 British appln.
Nº 37530/67

Memoria descriptiva



1968

18 SEP 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GAS COUNCIL

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en 59 Bryanston Street, Marble Arch, Londres,
Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCCION DE UN GAS QUE CON-
TIENE HIDROCARBUROS GASEOSOS" (Clase Internacional
C10g).

12.9.68

18 SE



Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de un gas que contiene hidrocarburos gaseosos, y en particular a un procedimiento para la producción de un gas que contiene hidrocarburos gaseosos por la hidrogenación de aceites hidrocarbonados no destilados.

Los aceites hidrocarbonados no destilados (talés como aceite de petróleo crudo) han sido hidrogenados anteriormente para producir un gas que contiene hidrocarburos gaseosos haciendo reaccionar el aceite con un gas hidrogenante haciendo pasar los reaccionantes a través de un lecho de material sólido en forma de partículas mantenido en el estado fluidificado bajo condiciones apropiadas de temperatura (500°C a 1000°C) y presión (superior a 3 atmósferas) de manera que sustancialmente la totalidad de los hidrocarburos del aceite que experimentan reacción con hidrógeno son convertidos en hidrocarburos gaseosos o en hidrocarburos gaseosos y en hidrocarburos aromáticos condensables. Dicho procedimiento puede llevarse a cabo haciendo que el material sólido en forma de partículas, que está presente para mantener temperaturas uniformes por toda la zona de reacción, recircule dentro del recipiente de reacción introduciendo el gas hidrogenante en la zona de reacción desde la base del recipiente de reacción. Los reaccionantes propiamente dichos no recirculan y pasan directamente a través del recipiente de reacción.

Los aceites hidrocarbonados destilados han sido hidrogenados anteriormente para producir un gas que contiene hidrocarburos gaseosos haciendo reaccionar el aceite con un gas hidrogenante en un aparato conocido como el hidrogenador de recirculación de gas. Un hidrogenador de re-



circulación de gas es un aparato que comprende un recipien-
 te de reacción construido de tal manera que los reaccionan-
 tes reaccionan entre ellos bajo presión, y son arrastrados
 continuamente en circulación dentro de él, y que el gas -
 5 producto puede ser retirado de forma continua, siendo in-
 troducido al menos uno de los reaccionantes de una manera
 que favorece la circulación. La memoria de la patente bri-
 tánica número 1.031.717 de la firma solicitante describe -
 tales hidrogenadores y un procedimiento continuo para la -
 10 hidrogenación en fase vapor de un aceite destilado hidro-
 carbonado que comprende constituyentes alifáticos, en que
 el vapor de aceite y un gas que comprende hidrógeno son in-
 troducidos de forma continua en una cámara de reacción ais-
 lada térmicamente construida de tal manera que define una
 15 trayectoria continua a lo largo de la cual el gas puede -
 circular dentro de la cámara, el vapor de aceite es hecho
 reaccionar exotérmicamente con hidrógeno en la cámara a -
 una temperatura dentro del margen desde 600°C hasta 800°C
 bajo una presión de al menos 5 atmósferas manométricas, -
 20 Los productos gaseosos de la reacción son retirados de for-
 ma continua desde la cámara de reacción, los reaccionantes
 son introducidos en la forma de al menos un chorro a tra-
 vés de medios de orificios dentro de la cámara de reacción
 para hacer que una masa sustancial de gas que comprende -
 25 tanto los reaccionantes como los productos de reacción cir-
 cule de forma continua alrededor de dicha trayectoria con-
 tinua, y los reaccionantes son precalentados hasta un grado
 tal que se mantiene una temperatura de reacción dentro del
 antedicho margen que es sustancialmente uniforme por todo
 30 el interior de la cámara de reacción excepto en las proxi-

12.9.68



midades de los medios de orificio.

Hasta ahora, se ha supuesto con diversos fundamentos que dicho procedimiento no podría ser utilizado con un aceite no destilado. En primer lugar, solo los destilados pueden ser evaporados completamente y mezclados con hidrógeno, para permitir el mezclado previo de los reaccionantes y su introducción en el reactor en el estado gaseoso. En segundo lugar, la temperatura a la cual los aceites no destilados pueden ser calentados sin riesgo de pirólisis es inferior que para los destilados, de manera que se prevén dificultades para comunicar calor sensible adecuado a los reaccionantes para mantener la temperatura de reacción. En tercer lugar, se suponía que con dichos aceites la deposición de carbono sobre las paredes del reactor y dentro del espacio de reacción sería suficientemente rápida para interferir en una etapa temprana de la operación con el flujo en recirculación de los reaccionantes y productos, con la consiguiente pérdida de uniformidad de temperatura dentro del recipiente.

Se ha encontrado ahora que el hidrogenador de recirculación de gas puede ser utilizado para la hidrogenación de aceites no destilados cuando el aceite es atomizado dentro del hidrogenador, en lugar de ser introducido por medio de un chorro tal como se utiliza comunmente en tales hidrogenadores. El procedimiento del invento puede ser aplicado también a aceites destilados.

Correspondientemente, el invento crea un procedimiento para la producción de un gas que contiene hidrocarburos gaseosos por la hidrogenación de aceites hidrocarbonados, el cual procedimiento comprende precalentar el acei



te en la fase líquida, atomizar el aceite precalentado dentro de un hidrogenador de recirculación de gas en que el aceite reacciona bajo presión y es arrastrado continuamente en circulación con un suministro de gas hidrogenante, con lo que el aceite reacciona con hidrógeno para formar hidrocarburos gaseosos, y retirar continuamente un gas que contiene los hidrocarburos gaseosos desde el hidrogenador de recirculación de gas.

Se ha encontrado también que con un aceite destilado, el aceite puede ser introducido alternativamente dentro del hidrogenador de recirculación de gas en la fase líquida a través de una tubería o lanza; en el procedimiento descrito en la memoria de la patente británica núm. 1.031.117, el aceite destilado es introducido en forma de un vapor mezclado con gas hidrogenante.

El gas producido por el procedimiento del invento puede ser utilizado como combustible, por ejemplo como un componente de gas de ciudad o, si es necesario con enriquecimiento adicional, por ejemplo, con gases de petróleo ligero, como un gas que puede ser utilizado para suplementar los suministros de gas natural; especialmente cuando el aceite hidrocarbonado es un aceite no destilado, se producen también un condensado rico en hidrocarburos aromáticos, y negro de humo.

El aceite hidrocarbonado puede ser un aceite destilado tal como gasoil, o puede ser una mezcla de hidrocarburos ligeros que proceden de las industrias del petróleo o del gas natural. Puede ser un aceite que es un subproducto de la gasificación o carbonización de carbón; dichos aceites pueden contener compuestos oxigenados tales como fe

18 SEP



noles. Sin embargo, el procedimiento aplicado a aceites no
destilados es más importante. Los aceites no destilados -
pueden ser petróleo crudo u otros aceites que tengan caracte-
rísticas similares de densidad y volatilidad; pueden pro-
5 ceder también del tratamiento de carbón. Los aceites prefe-
ridos son petróleos crudos ligeros, particularmente los que
que tienen una densidad menor de 0,9 y un contenido de car-
bono según Conradson menor de 2% en peso.

El aceite puede ser atomizado por un simple ato-
10 mizador convencional que consiste en un tubo central que -
termina en una tobera para el suministro de aceite, rodea-
do por un tubo coaxial que termina en una tobera a una cor-
ta distancia por debajo de la tobera de aceite, para el su-
ministro de un gas atomizador. El suministro de aceite, -
15 apropiadamente precalentado, a lo largo del tubo central,
y de gas atomizador precalentado a lo largo del paso anular
exterior a una velocidad y a una presión apropiadas dan co-
mo resultado la proyección, desde la tobera exterior, de -
una corriente de gas mezclado con una dispersión de aceite
20 atomizado a una alta velocidad. Sin embargo, se puede uti-
lizar cualquier atomizador que produzca un chorro, que con-
sista en gotitas de aceite arrastradas en gas, de las ca-
racterísticas adecuada para inducir la circulación de reac-
cionantes y productos alrededor de la trayectoria del reci-
25 piente de reacción. Si se utiliza un atomizador que no tie-
ne esta descripción, la circulación debe ser inducida sepa-
radamente por otros medios, por ejemplo utilizando un chó-
rro o chorros apropiados de gas hidrogenante que puede es-
tar situado cerca del atomizador. El gas hidrogenante (que
30 puede ser cualquier gas hidrogenante) puede ser utilizado



convenientemente en calidad del gas atomizador, y la totalidad, o casi la totalidad, del requerido para la conducción de ñas reacciones de hidrogenación puede ser suministrada de esta manera. Es conveniente introducir una pequeña proporción (un pequeño porcentaje, por ejemplo 2 a 5%) del gas hidrogenante en forma de burbujas dentro de la corriente de materia prima de alimentación de aceite, antes de que ésta penetre en los precalentadores de aceite, ya que esto reduce la formación de depósitos en los tubos del precalentador. Por ejemplo, con una cantidad total de gas hidrogenante de 1,4 a 2,8 m³ en condiciones normales por litro de aceite, se pueden introducir 0,07 a 0,084 m³ en condiciones normales por litro dentro de la corriente de aceite.

Si no se desea suministrar todo el gas hidrogenante a través del atomizador, la parte no suministrada de esta manera puede ser introducida por cualquier medio apropiado, por ejemplo a lo largo de un paso formado disponiendo un tubo exterior coaxial con el atomizador propiamente dicho, que termina cerca de la tobera atomizadora.

Este procedimiento hace posible que la dificultad en cuanto al precalentamiento, sea superada precalentando el aceite, en la fase líquida, preferiblemente hasta la temperatura más alta que sea compatible con la evitación de la pirólisis, separadamente del gas hidrogenante. Por ejemplo, la temperatura de precalentamiento que es apropiada para la materia prima de alimentación preferida, un petróleo crudo ligero, es de 300 a 400°C, más preferiblemente de 300 a 350°C. El gas hidrogenante solo puede ser precalentado hasta cualquier temperatura deseada - en particular puede ser calentado hasta una temperatura tal que el -



calor sensible total de los reaccionantes sea capaz, en -
unión con la exotermicidad de las reacciones, de mantener
el funcionamiento del hidrogenador de una manera autosopor-
tante térmicamente, no obstante la retirada del calor sen-
5 sible y latente por los productos. Si se desea, se puede
suministrar calor por otros medios conocidos, por ejemplo
añadiendo aire a los reaccionantes para combustión interna.

La reacción se lleva a cabo generalmente a una -
temperatura desde 650°C a 850°C, preferiblemente de 700 a
10 800°C. La presión es generalmente superior a 5 atmósferas
y está dentro del margen de 5 a 100 atmósferas, pero está
preferiblemente dentro del margen de 25 a 50 atmósferas.

La deposición de carbono dentro del recipiente de
reacción puede ser limitada o evitada tomando ciertas pre-
15 cauciones, individualmente o todas juntas. Estas pre-
cauciones incluyen: evitar temperaturas excesivamente al-
tas (es decir por encima de 750°C); disponer que una cier-
ta pequeña concentración de compuestos de azufre esté pre-
sente en la materia prima de alimentación (por ejemplo 10
20 ppm.); añadir vapor de agua a los reaccionantes (por ejem-
plo 10% en volumen del gas de entrada); utilizar una pro-
porción suficientemente alta de hidrógeno a hidrocarburos
(por ejemplo de 2,1 m³ por litro), y trabajar a una presión
total adecuada (por ejemplo por encima de 10 atmósferas) y
25 a una presión parcial de hidrógeno adecuada. Se ha encon-
trado que empleando apropiadamente dichas precauciones el
hidrogenador de recirculación de gas puede ser hecho fun-
cionar de manera continua para la hidrogenación de aceites
no destilados (por ejemplo, petróleo crudo ligero) durante
30 un tiempo económicamente útil antes de que la deposición -



de carbono interfiera con la trayectoria de flujo de los gases y vapores en reacción de manera suficiente para obligar a que la instalación sea parada. El momento en el que es necesario interrumpir el procedimiento puede ser juzgado a partir de la máxima diferencia de temperatura entre diferentes puntos en el reactor; en general, es necesario interrumpir el procedimiento cuando esta diferencia de temperatura es mayor de 50°C, y se prefiere interrumpir el procedimiento cuando la diferencia está dentro del margen de 25 a 50°C.

Además, se ha encontrado que el carbono se acumula sobre las paredes del reactor (cuando se utiliza un aceite no destilado) de manera tal que puede ser retirado con facilidad, y es una característica del invento que el procedimiento produce un pequeño rendimiento recuperable de negro de humo. Se pueden utilizar otros medios apropiados de recuperación del negro de humo; por ejemplo, este puede ser separado por lavado con chorros de agua (estando dispuestas entradas y salidas apropiadamente situadas) si se desea evitar desmontar el reactor entre periodos de funcionamiento.

El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento del invento.

Petróleo crudo de Argelia (de Hassi Messaoud) fue hidrogenado en un hidrogenador de recirculación de gas en el que la cámara tenía una longitud de 5,4 m y 300 mm de diámetro y contenía un tubo interior (de 4,5 m de longitud y de 200 mm de diámetro) dispuesto simétricamente con relación a los extremos de la cámara. El atomizador estaba en la base del reactor y la totalidad del gas hidrogenante fue



suministrada al mismo para ayudar a la dispersión del aceite.

La naturaleza de la materia prima de alimentación y de las velocidades de suministro fueron:

5	Materia prima de alimentación:		
	densidad (16 ^o /16 ^o C)		0,81
	Indice de carbono Conradson, % en peso		0,8
	Contenido de azufre, % en peso		0,1
10	Velocidades medias de suministro:		
	Aceite, kg por hora		322
	Gas hidrogenante, m ³ en condiciones normales por hora		789,6
	Vapor de agua, kg por hora		30
15	Las siguientes observaciones se efectuaron durante un periodo típico de 2,5 horas durante el ensayo.		
	Temperatura de precalentamiento del aceite, ^o C.		361
	Temperatura de precalentamiento del hidrógeno, ^o C		614
20	Temperatura del reactor, ^o C		744
	Presión en el reactor, kg/cm ² manométricos.		52,5
	Composición de los gases, % en volumen		
		<u>Gas hidrogenante</u>	<u>Gas producto</u>
25	CO ₂	0,3	0,4
	hidrocarburos insaturados, C _x H _y	0,0	1,0
	CO	2,6	1,9
	H ₂	91,1	52,9
30	CH ₄	4,7	26,8



C_2H_6	0,0	15,9
N_2	<u>1,3</u>	<u>1,1</u>
	100,0	100,0

5

Potencia calorífica del gas producto, calorías / cm^3

tal como se produce 6,54

exento de productos inertes 6,63

Rendimiento de condensado hidrocarbonado aromáti

10 co, en g por m^3 de gas producto:

Total 71,5

que contienen, de benceno 41,2

de naftaleno 8,3

15 La operación continuó satisfactoriamente durante 30 horas, al final del cual tiempo la máxima diferencia de temperatura entre puntos en el reactor había aumentado desde el valor inicial de $15^{\circ}C$ hasta el de $35^{\circ}C$. Esto era una indicación de que comenzaba a perjudicarse la recirculación y se terminó el experimento. Cuando se abrió el reactor se

20 encontró que las superficies estaban cubiertas uniformemente con una capa de negro de humo de aproximadamente 6 mm de espesor. Se recuperaron 12 kg de negro de humo.

25 Comparado con la utilización de un hidrogenador de lecho fluidificado, el procedimiento que utiliza el hidrogenador de recirculación de gas descrito en el anterior ejemplo tiene muchas ventajas. El aparato utilizado es más fácil de manipular y tiene un diseño muy simplificado; no se requiere un distribuidor para un lecho fluidificado y no se necesita efectuar previsión para transportar o alimentar sólidos y retirarlos, y no existe peligro de cro-

30

12.9.68



18

sión. El arranque y la parada son más rápidos, y el carbono formado puede ser recuperado con facilidad.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 15 de Agosto de 1.967 nº 37.530/67, se
5 acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto sobre la Propiedad Industrial.

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:
15

1.- Un procedimiento para la producción de un gas que contiene hidrocarburos gaseosos por la hidrogenación de aceites hidrocarbonados destilados o no destilados, caracterizado porque (a) el aceite es precalentado en la fase
20 líquida, (b) el aceite precalentado es introducido (a través de un atomizador, tubería o lanza, siempre con la condición de que un aceite no destilado sea introducido a través de un atomizador), en un hidrogenador de recirculación de gas en que el aceite reacciona bajo presión y es arrastrado continuamente en circulación con un suministro de
25 gas hidrogenante, con lo que el aceite reacciona con hidrógeno para formar hidrocarburos gaseosos, y (c) un gas que contiene los hidrocarburos gaseosos es retirado de forma continua del hidrogenador de recirculación de gas.

30

2.- Un procedimiento para la producción de un



gas que contiene hidrocarburos gaseosos por la hidrogenación de un aceite hidrocarbonado no destilado, caracterizado porque (a) el aceite es precalentado en la fase líquida, (b) el aceite precalentado es atomizado dentro de un hidrogenador de recirculación de gas en que el aceite reacciona bajo presión y es arrastrado continuamente en circulación con un suministro de gas hidrogenante, con lo que el aceite reacciona con hidrógeno para formar hidrocarburos gaseosos, y (c) un gas que contiene los hidrocarburos gaseosos es retirado continuamente desde el hidrogenador de recirculación de gas.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el aceite es petróleo crudo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el aceite es petróleo crudo ligero que tiene una densidad menor de 0,9 y un contenido de carbono según Conradson menor de 2% en peso.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el aceite es atomizado utilizando un atomizador que comprende un tubo central que termina en una tobera para el suministro de aceite, rodeado por un tubo coaxial que termina en una tobera a una corta distancia por debajo de la tobera de aceite, para el suministro de un gas atomizador, y el gas hidrogenante es utilizado en calidad del gas atomizador.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizado porque el aceite es precalentado hasta la temperatura más alta que es compatible con la evitación de pirólisis del aceite.

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las



precedentes reivindicaciones caracterizado porque el gas -
hidrogenante es calentado hasta una temperatura tal que el
calor sensible total de los reaccionantes es capaz, en -
unión con la exotermicidad de las reacciones, de mantener
5 el funcionamiento del hidrogenador de una manera autosopor-
tante térmicamente.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se in-
troduce 2 a 5% en volumen del volumen total del gas hidro-
10 genante dentro del aceite antes de que éste sea precalenta-
do.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las
precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la tem-
peratura de reacción es de 650 a 850°C y la presión es de
15 5 a 100 atmósferas.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9
caracterizado porque la temperatura de reacción es de 700°C
C a 800°C y la presión es de 25 a 50 atmósferas.

11.- Un procedimiento según una cualquiera de las
20 reivindicaciones precedentes caracterizado porque el proce-
dimiento es realizado de manera continua y el aceite es un
aceite no destilado, tomándose precauciones para limitar o
evitar la deposición de carbono.

12.- Un procedimiento para producción de un gas
25 que contiene hidrocarburos gaseosos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, y con los fines que se han especificado.

18 SEP 1968



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 SEP. 1968

Alberto de Elzabara
Euzkadi

12.9.68

DMC