



ESPAÑA

19 ES

11

21

22

45 1284
FECHA DE PRESENTACION
6.9.76

10 A 1

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
618.535	1.10.75	Estados Unidos
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
67 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GAS DE SINTESIS CON REDUCIDO CONTENIDO DE PARTICULAS.		
68 SOLICITANTE (S)		
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
135 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017, Estados Unidos		
69 INVENTOR (ES)		
William Bernard Crouch, William Leon Slater, y Warren Gleason Schlinger, estadounidenses, los cuales han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.		
70 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante.		
71 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de gas de síntesis a partir de combustibles carbonados o hidrocarbonados mediante oxidación directa parcial con un gas que contiene oxígeno. En uno de sus aspectos más particulares, el invento se refiere a un procedimiento no catalítico para generar un gas adecuado para ser utilizado como combustible y para generar simultáneamente un gas adecuado para ser utilizado como materia prima que se introduce en una zona de conversión por sustitución, en particular cuando la materia prima de generación del gas contiene elementos constitutivos que forman cenizas.

La generación de monóxido de carbono y de hidrógeno, o de gas de síntesis, mediante reacción no catalítica de combustibles conteniendo carbono con oxígeno, aire, o aire enriquecido con oxígeno, en presencia de vapor, es bien conocida. La oxidación parcial de los hidrocarburos normalmente líquidos, en particular combustibles constituidos por aceites pesados, es un método extremadamente económico para producir gas de síntesis en grandes cantidades. En el proceso de oxidación parcial, se efectúa una relación entre el combustible líquido o sólido y el oxígeno y el vapor en una zona de reacción compacta cerrada en ausencia de catalizador o de agente de relleno, a una temperatura autógena incluida en la gama de 982°C a 1760°C aproximadamente (1800 a 3200°F), y preferentemente en la gama de aproximadamente 1204°C a 1538°C (2200 a 2800°F). Si la materia prima está constituida por un aceite hidrocarburo, puede vaporizarse parcial o completamente y mezclarse con vapor o dispersarse en éste. El aceite hidrocarburo y el vapor se precalientan generalmente a una temperatura incluida en la gama de 149 a 427°C

(300 a 800°F) y generalmente hasta una temperatura de por lo menos 316°C (600°F). Generalmente no se precalienta el oxígeno pero el aire o el aire enriquecido con oxígeno pueden ser precalentados. Si la materia prima es un combustible sólido se introduce usualmente en la zona de reacción bajo la forma de un lodo de aceite o de agua o en suspensión en el vapor de aceite o de agua.

La zona de reacción se mantiene usualmente a una presión superior a aproximadamente 7 kg/cm² (100 libras por pulg.²), por ejemplo a una presión de 17,5 kg/cm² a 210 kg/cm² (250 a 3000 libras/pulg.²); la tendencia actual consiste en utilizar presiones de funcionamiento más elevadas, incluidas aproximadamente entre 175 kg/cm² y 210 kg/cm² (2.500 y 3.000 libras/pulg.²). El vapor de gas producido consiste principalmente en monóxido de carbono e hidrógeno y contiene cantidades más pequeñas de dióxido de carbono, vapor, metano, y hollín arrastrado, y según la materia prima, pequeñas cantidades de ceniza bajo la forma de óxidos metálicos. La ceniza producida en la operación está constituida por partículas extremadamente finas fácilmente mojables con agua.

Los gases producidos que salen de la zona de generación de gas contienen una gran cantidad de calor. El calor puede ser utilizado ventajosamente para transformar agua en vapor ya sea mediante contacto directo de la corriente de gas caliente con el agua, ya sea haciendo pasar la corriente de gas caliente a través de un intercambiador térmico adecuado, por ejemplo una caldera de recuperación de calor.

Si el gas de síntesis está destinado a ser utilizado para la preparación de hidrógeno mediante conversión

por sustitución, se pone ventajosamente en contacto directo con el agua en unas zonas de enfriamiento y de lavado para eliminar las partículas que tienen un efecto perjudicial sobre el catalizador de conversión por sustitución.

5 El agua de enfriamiento y de lavado no solamente elimina las partículas del gas sino que además satura el gas con vapor lo que es conveniente cuando es necesaria la presencia de H_2O para que se produzca la reacción de sustitución. Mediante la regulación de la temperatura y de la presión de
10 la zona de lavado es posible controlar la cantidad de vapor de agua presente en el gas que se introduce en la zona de conversión por sustitución.

Si el gas producido ha de ser utilizado para la síntesis del metanol o como gas de alimentación se obtienen
15 pocas ventajas enfriando los productos de combustión caliente con agua y generalmente es más conveniente recuperar el calor sensible de la totalidad o de una parte del gas mediante intercambio térmico indirecto, por ejemplo haciendo pasar el gas caliente a través de una caldera de recuperación del calor. Sin embargo, debido a la presencia de las
20 partículas de hollín y de ceniza en el gas de síntesis bruto, este no se introduce directamente en la caldera de recuperación de calor ya que las partículas se depositan sobre las superficies de intercambio térmico reduciendo así la eficiencia de la caldera de recuperación de calor. Por este motivo, las especificaciones de diseño aplicables a las calderas
25 de recuperación de calor exigen actualmente un contenido máximo de partículas o de hollín no superior a $7,5 \text{ g/NM}^3$ en el gas. Además, si el combustible es fósil introducido en el
30 generador de gas de síntesis contiene elementos constitutivos

que forman cenizas, tales como residuos de petróleo o un combustible sólido, las partículas de ceniza contenidas en el gas producido han de ser extraídas antes de hacer pasar este a través de la caldera de recuperación de calor.

5 Sin embargo, si como se ha dicho más arriba, la adición de vapor al gas de síntesis producido es indeseable, como en el caso en el cual el gas debe ser utilizado como combustible, la limpieza del gas plantea un problema.

10 De acuerdo con el invento, se proporciona un procedimiento para la producción de gas de síntesis con reducido contenido de sólidos, que consiste en someter un combustible carbonado a una oxidación parcial para obtener una corriente de gas de síntesis que contiene partículas sólidas arrastradas incluyendo hollín y cenizas, hacer pasar dicha
15 corriente de gas a través de una zona limitada para acelerar la velocidad de circulación de dicha corriente de gas y aumentar la velocidad de dichas partículas sólidas y desviar una corriente de gas con reducido contenido de sólidos a partir de dichas partículas de velocidad más elevada.

20 El gas de síntesis, que está compuesto principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno, y que contiene igualmente vapor, metano, dióxido de carbono, partículas de hollín arrastradas y, según la materia prima pequeñas cantidades de ceniza, se prepara generalmente sometiendo un combustible carbonado tal como un combustible fosil a una oxidación
25 parcial. El agente de oxidación puede ser oxígeno sustancialmente puro, aire, o aire enriquecido con oxígeno, determinándose el agente particular elegido en función de la utilización final del gas.

30 La materia prima introducida en la zona de generación

de gas está constituida por un combustible carbonado que puede ser líquido o sólido. Unos ejemplos de combustibles líquidos son los aceites de petróleo crudo, el aceite de arena bituminosa, el aceite de esquistos, etc., los productos de destilación puros recuperados de estos tales como aceites de gas, residuos de destilación, tales como residuos atmosféricos y residuos de vacío y corrientes de refinería tales como aceites de gas de ciclado, etc. Unos ejemplos de combustibles sólidos son la antracita y los carbones bituminosos, las lignitas y sus derivados tales como el coque. El alquitran, el asfalto, y los desperdicios orgánicos pueden también ser empleados como combustible para la zona generadora de gas. Los combustibles pueden ser introducidos en la zona de generación de gas, bajo la forma de un líquido, de un líquido vaporizado, de un sólido finamente dividido en suspensión en líquido o vapor, o bajo la forma de una lechada de sólidos en líquido.

La cantidad de agentes de oxidación utilizada variará de acuerdo con la cantidad de carbono que se desea producir. Normalmente, se hace funcionar el generador para transformar aproximadamente el 98% del carbono contenido en la materia prima en óxidos de carbono, apareciendo el resto del carbono bajo la forma de partículas de hollín finamente divididas en el gas de síntesis. Sin embargo, si la materia prima contiene elementos constitutivos de formación de ceniza, puede ser aconsejable hacer funcionar el generador de modo que hasta el 20% del carbono contenido en la materia prima no sea transformado. El carbono no transformado elimina las partículas de ceniza incandescentes, produciendo así el recubrimiento refractario del generador.

Cuando la corriente de gas sale de la cámara de oxidación parcial, atraviesa una zona de diámetro reducido en su salida, lo que da lugar a la aceleración de la corriente de gas hasta una velocidad de por lo menos 0,304 m/s (1,0 pie/s) y preferentemente entre 1,82 y 18,2 m/s (5,0 y 50,0 pies/s). Mas allá de esta zona de diámetro limitada se halla una abertura lateral que conduce a una línea de transferencia a través de la cual el gas, debido a su baja densidad, puede ser extraído, mientras que las partículas sólidas de densidad relativamente elevada siguen desplazándose, son mojadas por el agua de refrigeración y se depositan en el fondo de la cámara de enfriamiento. La corriente de gas extraída debido a su bajo contenido de sólidos puede ponerse ahora en contacto con las superficies de intercambio térmico. Si se desea, es posible extraer solamente una parte del gas y hacer que atraviese el intercambiador térmico, sometiéndolo el resto del gas a un lavado con agua e introduciéndolo en una zona de conversión por sustitución para producir hidrógeno.

Para facilitar el entendimiento del invento, se hará referencia ahora al dibujo adjunto que se da a título ilustrativo solamente y que representa diagramáticamente de manera simplificada como puede llevarse a la práctica un modo de realización del invento. En el dibujo, se ve que el agente oxidante, el combustible, y el vapor se introducen por medio de unas tuberías respectivas 1, 2 y 3 en un generador de gas 4 en el cual se oxidan parcialmente en la zona de reacción 5. La corriente de gas resultante que contiene las partículas arrastradas pasa a continuación a través de una zona de diámetro limitado 6 a su salida de la zona de reacción 5, con

lo cual se acelera la velocidad del gas y simultáneamente la velocidad de las partículas arrastradas en la corriente de gas. Cuando el gas penetra en la cámara de enfriamiento 7, se extrae una parte del gas a través de una tubería de transferencia 8 por medio de la cual se introduce en los tubos de una caldera de recuperación de calor 9. El agua introducida en la caldera de recuperación de calor por la tubería 10 se transforma en vapor y sale a través de la tubería 11, y se extrae el gas enfriado adecuado para ser utilizado como combustible a partir de la caldera de recuperación de calor a través de la tubería 12. La porción restante del gas de síntesis penetra en la cámara de enfriamiento 7 en la cual pasa a través de un tubo de inmersión 13 y es descargado en el agua de enfriamiento 14 que ha sido introducida en la cámara de enfriamiento 7 a través de la tubería 15 y del aro de refrigeración 16. Las partículas sólidas son mojadas por el agua y bajan hasta el fondo de la cámara de enfriamiento. El gas sustancialmente exento de partículas sólidas es extraído de la cámara de enfriamiento a través del orificio de salida de gas 17. El agua que contiene hollín y cenizas es extraída de la cámara de enfriamiento según las necesidades, a través del tubo de evacuación de enfriamiento 18.

El ejemplo que sigue se da a título ilustrativo tan solo y no debe ser considerado como limitación del invento. Un coque de petróleo que presenta el análisis siguiente:

Tabla 1

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
c	81,77
H	7,98
N	1,47

S	1,78
O (por diferencia)	4,26
Ceniza	2,74

se transformó en un lodo de 46% en peso en crudo de California reducido y después de trituración con bolas y precalentamiento a una temperatura de 100,5°C (213 °F) se introdujo en un generador de gas desprovisto de agente de relleno con un volumen de 0,42 m³ (14,95 pies³). Se introdujeron igualmente vapor y oxígeno con un grado de pureza de 99,7% calentados ambos a una temperatura de 175,5°C (348°F) en el generador de gas que se mantuvo a una presión de 24,5 kg/cm² (358 libras/pulg.²). Las características de utilización se indican en la tabla 2 que sigue:

Tabla 2

Período	H ₂ O/F	O/C	SOC	Temperatura		%C
				°C	°F	
1	0,31	0,860	290,5	1425	2598	8,2
2	0,31	0,871	301	1433	2612	9,7
3	0,31	0,874	300	1474	2685	8,6
4	0,45	0,905	288	1345	2453	2,0

En los encabezamientos de las varias columnas, H₂O/F indica la relación ponderal entre agua y combustible, O/C indica la relación atómica entre oxígeno y carbono, SOC representa el consumo específico de oxígeno, es decir el número de litros de oxígeno por cada 1000 litros de hidrógeno más el monóxido de carbono y la indicación % C representa la cantidad de carbono contenida en la materia prima que aparece bajo la forma de hollín o de carbono en el gas de síntesis.

El gas efluente, debido a su paso a través de un orificio de salida de diámetro limitado igual aproximadamente a la tercera parte del diámetro de la cámara de oxidación parcial

acelera hasta una velocidad de 10,65 m/s (35 pies/s) y se extrae una corriente lateral de la manera representada en el dibujo adjunto. Los datos relacionados con el porcentaje de gas que sale de la caldera de recuperación de vapor a través de la corriente lateral, la cantidad de carbono contenido en la corriente lateral de gas y el porcentaje de carbono contenido en el resto de la corriente de gas que se conduce al dispositivo de enfriamiento convencional, se indican más adelante en la tabla 3.

10

Tabla 3

<u>Período</u>	<u>% de gas en la corriente lateral</u>	<u>Carbono en la corriente lateral g/NM³</u>	<u>Carbono en el gas enfriado por agua % del total</u>
1	57,5	1,2	97,8
2	75,8	1,6	96,9
15 3	69,9	0,5	98,9
4	73,1	1,0	89,9

El análisis del material sólido recuperado a partir del conducto de evacuación del sistema de refrigeración indica que contiene en peso 81, 23% de carbono, 2,02 % de azufre y 15,5% de cenizas.

20

Varias modificaciones del invento tal como se describe más arriba pueden realizarse sin alejarse del espíritu y el alcance del mismo y por tanto con las solas limitaciones indicadas en las reivindicaciones adjuntas.

25

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes

REIVINDICACIONES

30

1. Procedimiento para la preparación de gas de síntesis con reducido contenido de partículas, que consiste en someter un combustible carbonado a una oxidación parcial para

producir una corriente de gas de síntesis que contiene partículas sólidas arrastradas constituidas por hollín y ceniza, caracterizado porque dicha corriente de gas se hace pasar a través de una zona de diámetro limitado, lo que acelera la velocidad de circulación de dicha corriente de gas y aumenta la velocidad de dichas partículas sólidas, y se desvía una corriente de gas con reducido contenido de partículas a partir de dichas partículas de velocidad más elevada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el combustible carbonado incluye un lodo de un combustible sólido en forma de partículas en agua.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el combustible carbonado está constituido por residuos de petróleo.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el combustible carbonado está constituido por un combustible sólido.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el combustible carbonado está constituido por una mezcla de combustibles líquidos y sólidos.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la corriente desviada se enfría mediante intercambio térmico indirecto.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque una parte de la corriente de gas de síntesis es desviada y enfriada mediante intercambio térmico indirecto, y el resto de la corriente de gas de síntesis se enfría mediante intercambio térmico directo.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la corriente de gas de síntesis acelera

hasta una velocidad de circulación de por lo menos 0,3 m/s (1,0 pies/s).

5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la corriente de gas de síntesis se acelera hasta una velocidad de circulación incluida entre 1,5 y 15 m/s (5 y 50 pies/segundo).

10 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GAS DE SINTESIS CON RE
DUCIDO CONTENIDO DE PARTICULAS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

15

Madrid, 6 de Septiembre de 1976

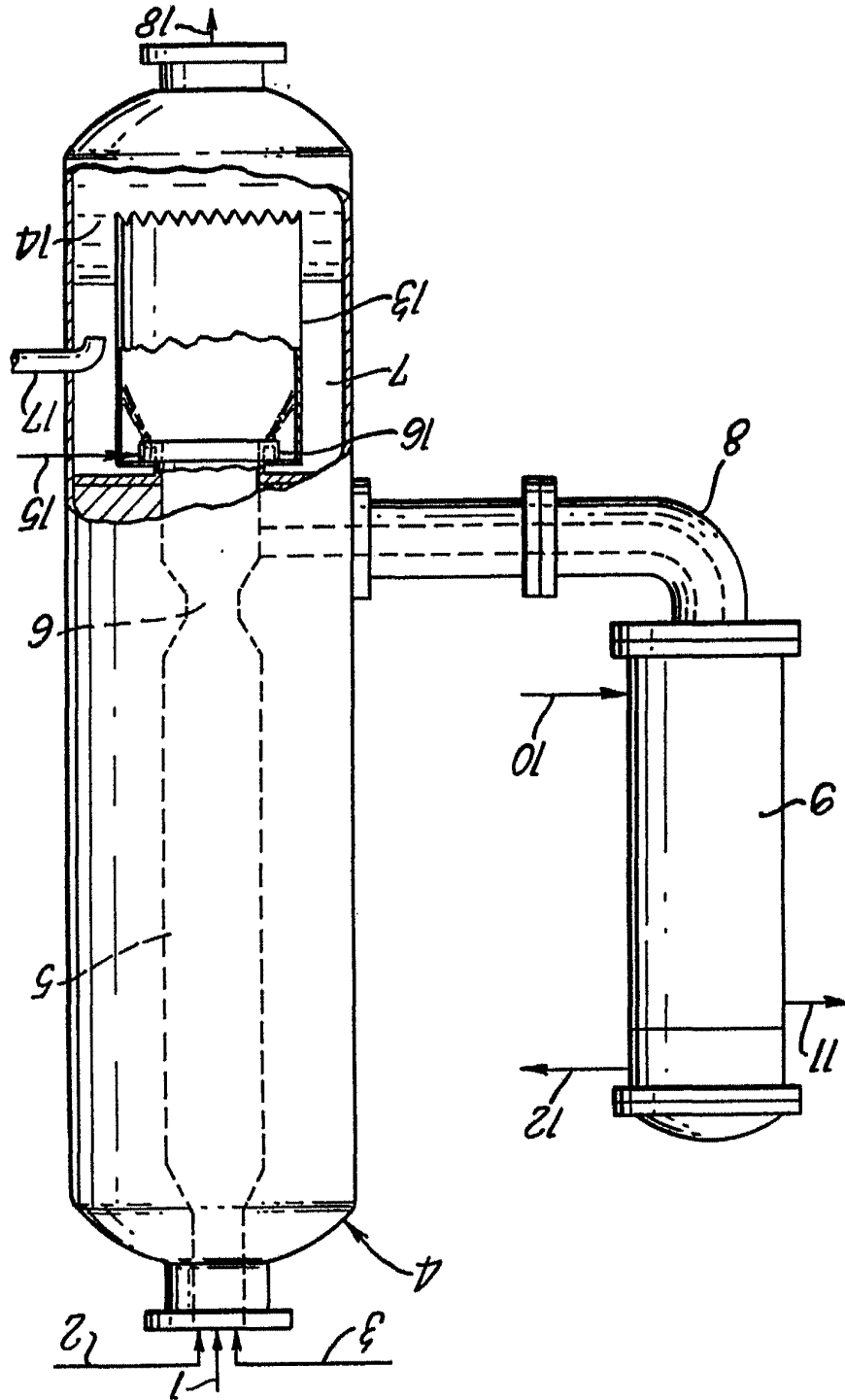
BERNARDO UNGRDA

P.P.

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 6 septiembre 1976

BERNARDO UNGAZA
P.P.