

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑬ AI
	⑫	456.918	
	⑭	FECHA DE PRESENTACION	
	⑮	16-3-1977	

PATENTE DE INVENCION

①⑥ PRIORIDADES:	①⑦ NUMERO	①⑧ FECHA	①⑨ PAIS
-----------------	-----------	----------	---------

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA No. 441.517
------------------------	--------------------------------	---

⑤④ TITULO DE LA INVENCION "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN SISTEMA DE CONTROL DEL PRODUCTO DE REACCION DE UN REACTOR DE PARED FLUIDA PARA TEMPERATURA ELEVADA"
---

⑦① SOLICITANTE (S) THAGARD TECHNOLOGY COMPANY (S-1454.54 Div.III)
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2712 Kelvin Avenue, Irvine, California 92705, EE.UU.
---

⑦② INVENTOR (ES) Edwin Matovich
------------------------------------

⑦③ TITULAR (ES)
-----------------

⑦④ REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-65.462)
--

La presente invención se refiere a un sistema de control del producto de reacción de reactores de pared fluida para procedimientos de reacción química a temperatura elevada, así como a los diversos procedimientos que pueden realizarse en tales reactores, muchos de cuyos procedimientos han sido con anterioridad imposibles de llevar a la práctica o sólo teóricamente posibles. Tanto el reactor de pared fluida como los procedimientos empleados en tales reactores, utilizan acoplamiento de radiación como fuente de calor, mantienen las reacciones químicas consideradas en aislamiento en el interior de una capa o envolvente de fluido de protección, fuera del contacto con las superficies del reactor en el que tiene lugar la reacción, y proporcionan una pantalla térmica que encierra sustancialmente los medios de calentamiento por energía radiante y la zona de reacción de tal manera que define una "cavidad de cuerpo negro". Tal como se utiliza en esta memoria, debe entenderse generalmente que el término "cavidad de cuerpo negro" denota un espacio que está confinado sustancialmente por una o varias superficies y del cual, idealmente, no puede escapar radiación alguna. Dentro del contexto del presente reactor, la pantalla térmica constituye la superficie o superficies confinantes de la "cavidad de cuerpo negro" y el material del que está fabricada la pantalla térmica se comporta como un aislador inhibiendo la transmisión de calor desde el interior de la "cavidad de cuerpo negro", y tiene que ser capaz de soportar las temperaturas generadas por la fuente de calor de acoplamiento de radiación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En la actualidad se emplean reactores de temperatura elevada para llevar a cabo reacciones de pirólisis, termólisis, disociación, descomposición y combustión, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Sustancialmente todos los reactores citados transfieren calor a las sustancias reaccionantes por convección y/o conducción, pero esta característica produce inherentemente dos problemas fundamentales que limitan la naturaleza y el alcance de las reacciones que pueden llevarse a cabo. Ambos problemas provienen del hecho de que en un reactor convencional que transfiera calor a las sustancias reaccionantes por convección, la temperatura más alta del sistema se localiza necesariamente en la interfase entre la pared interior del reactor y la corriente de sustancias reaccionantes.

El primer problema implica las limitaciones en cuanto a temperaturas de reacción disponibles que vienen impuestas por la resistencia a temperaturas elevadas de los materiales para paredes de reactor conocidos. La capacidad decreciente de tales materiales para mantener su integridad en condiciones de temperatura creciente es por supuesto, bien conocida. No obstante, puesto que es necesario que tales materiales se calienten a fin de que pueda transferirse energía térmica a la corriente de sustancias reaccionantes, las temperaturas disponibles para la reacción han venido limitadas por la temperatura a la que pueda calentarse la pared del reactor en condiciones de seguridad. Este factor es particularmente crítico en aquellos casos en los que la reacción que se considera o bien ha de tener

lugar a presiones elevadas o bien produce dichas presiones elevadas.

El segundo problema resulta inherentemente tanto del hecho de que la pared de un reactor convencional se encuentra a la temperatura más alta del sistema, como del hecho de que la transmisión de calor convectiva/conductiva requiere contacto entre la pared y la corriente de sustancias reaccionantes. Por encontrarse a tal temperatura elevada, la pared del reactor es una zona ideal, si no la más deseable, del sistema, y en muchos casos, los productos de reacción se acumularán y crecerán sobre la pared. Tal acumulación deteriora la aptitud del sistema para transferir calor a las sustancias reaccionantes, y esta impedancia térmica que aumenta continuamente requiere que la temperatura de la fuente de calor se eleve progresivamente lo preciso para mantener el régimen inicial de transmisión de calor hacia la corriente de sustancias reaccionantes. Evidentemente, a medida que aumenta la acumulación, la temperatura requerida de la fuente de calor podrá llegar, en un momento dado, a sobrepasar las capacidades del material de la pared del reactor. Además, como se requiere energía adicional para mantener la reacción, el procedimiento se hace menos eficiente tanto en el sentido técnico como en el económico. Así, en el punto en que la reacción considerada ya no puede mantenerse, sobre la base de la transmisión del calor, de la resistencia de los materiales, o de consideraciones económicas, el sistema tiene que pararse y limpiarse.

Usualmente, la limpieza se realiza mecánicamente por rascado de la pared del reactor, o químicamente por

combustión de los depósitos. En algunos procedimientos con-  
tinuos, se ha intentado rascar la pared del reactor mien-  
tras transcurre la reacción. Sin embargo, la propia herra-  
mienta de rascado llega a calentarse inevitablemente, se  
5 convierte en un foco de reacción y, después de ello, tiene  
que limpiarse a su vez. En cualquier caso, este tiempo de  
parada representa una pérdida económica sustancial. En mu-  
chos casos, se instalará un segundo sistema con el fin de  
reducir al mínimo el tiempo de producción perdida. No obs-  
10 tante, tal equipo adicional representa por lo general una  
inversión importante de capital. Algunos reactores químicos  
de temperatura elevada incluyen un tubo que se calienta a  
una temperatura a la que sus paredes interiores emiten su-  
ficiente energía radiante para iniciar y mantener la reac-  
15 ción. Sin embargo, como en el caso de los reactores con-  
ductivos y convectivos, para aquellas reacciones en las  
que se forman productos sólidos, se produce con frecuencia  
una acumulación indeseable de productos en las paredes del  
tubo, que conduce a una reducción de la transmisión de ca-  
20 lor e incluso a la obstrucción del tubo.

El reactor descrito en la patente de los EE.UU.  
Nº 2926073 está designado para producir negro de humo e  
hidrógeno por pirólisis de gas natural. El procedimiento  
es, según se afirma, continuo, pero en la práctica, el  
25 principio de transmisión de calor por convección con arre-  
glo al cual opera el reactor causa graves problemas tanto  
de mantenimiento como de control de la reacción. Como los  
tubos calentados del reactor son focos de reacción idea-  
les, invariablemente se acumula carbono y eventualmente pue-  
30 de llegar a obstruir el sistema. Más grave, no obstante, es

el problema de embalamiento térmico que puede dar como resultado explosiones. Con respecto a esta condición, se ha determinado que durante la pirólisis del gas natural, la conductividad térmica de la fase gaseosa aumenta repentinamente desde aproximadamente 5 a 30 veces, dependiendo de la composición del gas. Como las temperaturas en un reactor convencional de tipo convectivo no pueden regularse con la velocidad y la exactitud suficientes para compensar este fenómeno, en algunos casos el sistema se haría inestable y podrían producirse explosiones. Tales condiciones son inherentes en los reactores convencionales y, hasta ahora, no se ha encontrado procedimiento alguno para resolver este problema.

La patente de los EE.UU. Nº 3565766 representa un intento reciente para mejorar la calidad de la hulla por pirólisis. El sistema descrito comprende una serie de recipientes de acero hueco que actúan como lechos fluidizados de etapa múltiple a temperaturas progresivamente crecientes que llegan hasta aproximadamente 871°C. La fluidización a temperaturas más bajas se consigue por medio de un gas inerte que puede suministrar a su vez calor, aun cuando se considera calentamiento procedente del exterior. A las temperaturas más altas, la fluidización se consigue por medio del gas de cabeza obtenido en la etapa final; y, en dicha etapa final, la temperatura se mantiene por combustión interna del carbón residual en el seno de aire u oxígeno. Debido a que se basa primariamente en la transmisión de calor por convección, este sistema se ve sometido a muchos de los defectos y desventajas que se han expuesto con anterioridad.

El aparato para la fabricación de negro de humo descrito en la patente de los EE.UU. N.º 2062358 incluye un tubo poroso dispuesto en el interior de una cámara de calentamiento. Se dirige el gas caliente procedente de un horno alejado al interior de la cámara, y después de ello se ve impulsado a través de la pared del tubo poroso para mezclarse con las sustancias reaccionantes. Así, solamente se emplea transmisión de calor por convección desde un fluido hasta las sustancias reaccionantes. Esto, junto con la ausencia de una "cavidad de cuerpo negro" exige el flujo de un gran volumen de fluido a través de la cámara de calentamiento con el fin de compensar las pérdidas de calor.

La patente de los EE.UU. N.º 2769772 describe un reactor para tratamiento en caliente de materiales fluidos tales como hidrocarburos que incluye dos tubos concéntricos dispuestos en un horno calentado por llama. Las sustancias reaccionantes fluyen axialmente a través del tubo concéntrico interior, que es permeable. Un gas portador de calor que fluye por el interior de la cámara anular comprendida entre los tubos concéntricos se calienta por contacto con la pared exterior. Los fluidos contenidos en el tubo interior se calientan por convección cuando el gas portador de calor atraviesa la pared permeable y se mezcla con ellos. Se evita expresamente la transmisión de calor radiante. De hecho, es imposible calentar el tubo interior sin calentar simultáneamente el tubo exterior a una temperatura, como mínimo, tan alta como la de aquél.

El horno de cracking de combustión en superficie, de la patente de los EE.UU. N.º 2436282, emplea el

principio de gas portador de calor por convección, similar al de la patente de los EE.UU. Nº 2769772. El horno incluye un tubo refractario poroso rodeado por una camisa. Un fluido combustible procedente de una cámara anular se ve forzado a pasar a través de la pared porosa hasta el interior del tubo, donde aquél entra en ignición. Es evidente, sin embargo, que el fluido combustible contenido en la cámara anular explotará a no ser que el mismo se vea forzado a atravesar la pared porosa a una velocidad mayor que la velocidad de propagación de la llama hacia atrás a través de la pared. Análogamente, la temperatura en el interior de la cámara anular tiene que mantenerse por debajo de la temperatura de ignición de la mezcla gas/aire. Los productos de la combustión de la llama de superficie se mezclan con las sustancias reaccionantes en el horno, diluyéndose y reaccionando posiblemente con ellas. Se imparte calor a las sustancias reaccionantes mediante mezclado por convección de los productos de la combustión y dichas sustancias reaccionantes.

Las patentes de los EE.UU. Núms. 2670272; 2670275; 2750260; 2915367; 2957753; y 3499730, describen cámaras de combustión para la producción de dióxido de titanio utilizado como pigmento por combustión de tetracloruro de titanio en oxígeno. En la patente 2670275, que es representativa de este grupo, se quema el tetracloruro de titanio en un tubo refractario poroso. Un gas inerte se difunde continuamente a través del tubo poroso pasando al interior de una cámara de combustión en la que aquél forma una capa protectora sobre la superficie interior del tubo. Esta capa protectora gaseosa reduce sustancialmente la ten-

dencia de las partículas de dióxido de titanio a adherirse a las paredes del reactor. Como la combustión del tetracloruro de titanio es una reacción exotérmica, no se hace provisión alguna para suministrar calor a la mezcla de reacción a medida que ésta atraviesa el tubo. De hecho, la patente 2670275 afirma que es ventajoso eliminar calor de la cámara del reactor bien sea por exposición del conjunto del tubo poroso a la atmósfera, o bien por circulación de un fluido refrigerante a través de un serpentín dispuesto alrededor del tubo poroso.

#### RESUMEN DE LA INVENCIÓN

En el presente procedimiento de reacción química a temperatura alta, se genera una envoltura anular de un fluido inerte que es sustancialmente transparente a la radiación; la envoltura tiene una longitud axial sustancial. A continuación, se hace pasar al menos una sustancia reaccionante a través del núcleo de la envoltura a lo largo de una trayectoria previamente determinada que es sustancialmente coincidente con el eje de la envoltura, confinándose las sustancias reaccionantes dentro de dicha envoltura. Después de haberse iniciado el flujo de sustancias reaccionantes, se dirige energía radiante de alta intensidad a través de la envoltura de tal modo que coincida al menos con una porción de la trayectoria de las sustancias reaccionantes. Se absorbe en el núcleo suficiente energía radiante para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes a un nivel requerido para que se inicie la reacción química deseada.

En el supuesto de que las sustancias reaccionantes sean por sí mismas transparentes a la energía radiante, se introduce un blanco absorbente en la corriente de sustancias reaccionantes. Dicho objetivo absorberá suficiente energía radiante para hacer que se eleve la temperatura en el núcleo al nivel deseado. En algunos casos, sin embargo, si bien las sustancias reaccionantes son transparentes a la radiación, uno o más de los productos de la reacción será absorber de la radiación. En tal caso, una vez que se ha iniciado la reacción, puede extraerse el blanco y continuarse la reacción. Un ejemplo de tal reacción es la pirólisis del metano a carbono e hidrógeno.

Algunas reacciones se invertirán bien sea parcial o completamente si los productos de reacción no se enfrían inmediata y rápidamente. En tales casos, se considera adicionalmente que la refrigeración de los productos de la reacción y de cualesquiera objetivos remanentes se lleve a cabo inmediatamente después de completada la reacción deseada, a fin de prevenir tales reacciones químicas indeseables.

El reactor de pared fluida para temperatura alta de la presente invención transfiere sustancialmente la totalidad del calor requerido a las sustancias reaccionantes por acoplamiento de radiación. Ciertas realizaciones del reactor comprenden un tubo que tiene un extremo de entrada y otro de salida, definiendo el interior del tubo una cámara de reactor. Medios para introducir un fluido inerte en la cámara del reactor proporcionan una capa de protección para la superficie radialmente interior del tu-

bo del reactor. Medios para la introducción de al menos una sustancia reaccionante en la cámara del reactor a través del extremo de entrada hacen que tales sustancias reaccionantes se dirijan en una trayectoria previamente determinada axialmente con respecto al tubo del reactor. La capa de fluido inerte confina las sustancias reaccionantes en una posición sustancialmente central en el interior de la cámara del reactor y fuera del contacto con el tubo del reactor. Se genera energía radiante de alta intensidad y se dirige hacia el interior de la cámara del reactor para coincidir con al menos una porción de la trayectoria de las sustancias reaccionantes, siendo absorbida suficiente energía radiante para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes a un nivel requerido para que se inicie la reacción química deseada. Otra realización del reactor comprende un tubo que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, definiendo al menos una porción del interior del tubo una zona de reacción; el tubo del reactor está hecho de una estructura de un material refractario fibroso capaz de emitir suficiente energía radiante para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes en el interior de la zona de reacción a un nivel requerido para iniciar y mantener la reacción química deseada. Dicha estructura tiene una multiplicidad de poros de un diámetro tal que permiten un flujo uniforme de cuantía suficiente del fluido inerte que es sustancialmente transparente a la energía radiante a través de la pared del tubo para constituir una capa de protección para la superficie radialmente interior del tubo del reactor. Un recipiente tubular de presión, estanco a los fluidos, confi-

na el tubo del reactor para definir una cámara de sobrepresión del fluido inerte entre el tubo del reactor y el recipiente de presión, estando los extremos de entrada y salida del tubo del reactor aislados herméticamente de la cámara de sobrepresión. El recipiente de presión tiene al menos una entrada para admitir el fluido inerte que se dirige bajo presión al interior de la cámara de sobrepresión y a través de la pared del tubo poroso al interior de la zona de reacción. El reactor incluye también medios para introducir al menos una sustancia reaccionante en el interior de la zona de reacción a través del extremo de entrada del tubo del reactor. Después de ello, las sustancias reaccionantes se dirigen en una trayectoria previamente determinada axialmente con respecto al tubo del reactor, y son confinadas por la capa de protección en una posición sustancialmente central en el interior de la zona de reacción y fuera de contacto con la pared interior del tubo del reactor. Al menos un elemento de calentamiento eléctrico está dispuesto en el interior de la cámara de sobrepresión y separado radialmente hacia el exterior del tubo del reactor para calentar dicho tubo del reactor al nivel de temperatura al cual éste emita suficiente energía radiante para iniciar y mantener la reacción química deseada. La energía radiante se dirige al interior de la zona de reacción sustancialmente en coincidencia con al menos una porción de la trayectoria de las sustancias reaccionantes. Está dispuesta una pantalla térmica en el interior del recipiente de presión, que confina sustancialmente los elementos de calentamiento y la zona de reacción definiendo una "cavidad de cuerpo ne-

gro". La pantalla térmica refleja la energía radiante hacia el interior, dirigiéndola hacia la zona de reacción.

En contraste con los reactores convectivos convencionales, la presente invención está basada en el acoplamiento de radiación para transferir calor a la corriente de sustancias reaccionantes. La cantidad de calor transferida es independiente tanto del contacto físico entre la pared del reactor y la corriente como del grado de mezclado turbulento en dicha corriente. La consideración primaria para la transmisión de calor en el presente sistema es el coeficiente de absorción de radiación ( $\alpha$ ) de las sustancias reaccionantes. La capa de fluido inerte que protege la pared del reactor es deseablemente sustancialmente transparente a la radiación y exhibe en consecuencia un valor muy bajo de  $\alpha$ . Esto hace posible que se transfiera energía radiante a través de la capa de protección a la corriente de sustancias reaccionantes con pérdidas escasas o nulas de energía. Idealmente, o bien las sustancias reaccionantes propiamente dichas o un medio de sustancia objetivo exhibirán valores elevados de  $\alpha$  y absorberán por tanto cantidades grandes de energía, o alternativamente, las sustancias reaccionantes pueden hallarse finamente divididas (como en una niebla) de tal modo que la radiación sea absorbida al verse atrapada entre las partículas. Como aquellos materiales que son buenos absorbentes son también por regla general buenos emisores de radiación, cuando las sustancias reaccionantes o los blancos se calientan a una temperatura suficientemente alta, los mismos se convierten en radiadores secundarios que irradian energía a través de la totalidad del volumen

reaccionante y mejoran adicionalmente las características de transmisión de calor del sistema. Esto ocurre casi instantáneamente, por lo que se requiere un control preciso y rápido. Además, el fenómeno de re-irradiación que asegura un calentamiento rápido y uniforme de las sustancias reaccionantes es completamente independiente del grado de mezclado turbulento que pueda existir en el seno de la corriente de sustancias reaccionantes.

El presente procedimiento químico para temperatura elevada y el aparato para el mismo proporcionan una solución a los problemas que han constituido grandes inconvenientes en la técnica y permiten así la realización de reacciones que hasta ahora han sido imposibles de llevar a la práctica o sólo teóricamente posibles. Dado que el calor es suministrado por acoplamiento de radiación más bien que por convección y/o conducción, la temperatura de la corriente de sustancias reaccionantes puede ser independiente tanto de la temperatura de la pared del reactor como de la condición de la corriente de sustancias reaccionantes, y se resuelve así el grave problema de la resistencia de los materiales. Dos realizaciones del presente reactor consideran de hecho que se enfríe la pared del reactor; las realizaciones tercera y cuarta, aun cuando proporcionan una pared calentada como fuente de energía radiante, no están sometidas a las altas presiones que se alcanzan normalmente en muchas clases de reacciones. Por esta razón, pueden emplearse de modo satisfactorio materiales refractarios tales como carbono u óxido de torio, que no son adecuados para uso como material de pared en un reactor convencional. En comparación

con las aleaciones más refractarias, que funden a aproximadamente  $1593^{\circ}\text{C}$ , el óxido de torio, por ejemplo, puede prestar un buen servicio a temperaturas mayores que  $2932,2^{\circ}\text{C}$ . Esta característica permite que se alcancen temperaturas de reacción que exceden con mucho de las que pueden alcanzarse en la actualidad y puedan llevarse a cabo reacciones que habían sido sólo teóricamente posibles.

La tela de carbono, que es el material refractario preferido para una realización del presente tubo del reactor, es relativamente poco costosa, fácilmente asequible, y puede conformarse en tubos de reactor sustancialmente mayores que los de carbono poroso colado utilizables en la actualidad. Como la tela de carbono es normalmente flexible, cualquier intento para forzar un gas inerte radialmente hacia el interior a través de un tubo de reactor de tal material ocasionaría de ordinario el aplastamiento del tubo. De acuerdo con ello, la presente invención considera la deposición de una capa de grafito pirrolítico sobre la tela para conferirle una rigidez suficiente para resistir el gradiente de presión mantenido entre la cámara de sobrepresión del fluido inerte y la zona de reacción. La deposición de una capa de grafito pirrolítico sobre la tela permite también el control de la porosidad de la estructura.

La provisión de la capa protectora de fluido inerte, que se hace posible en gran parte gracias al uso del acoplamiento de radiación, aísla la pared del reactor de la corriente de sustancias reaccionantes y hace que sea imposible en condiciones de operación normales que se acumulen precipitados de cualquier tipo u otros depósitos, y

lleguen a obstruir el sistema. En el caso de que vaya a utilizarse un fluido de protección corrosivo tal como vapor de agua, las superficies del tubo del reactor, los elementos de calentamiento y la pantalla térmica que se mantienen a temperaturas altas y en contacto con el gas de protección cuando el reactor está en funcionamiento pueden revestirse con una capa delgada de óxido refractario tal como óxido de torio, óxido de magnesio u óxido de zirconio. El óxido refractario se puede depositar sobre estas superficies calentando el reactor a una temperatura superior a la de disociación de un compuesto volátil que contenga el metal, introduciendo este compuesto en la cámara del reactor y dejando que el mismo se disocie, depositándose así una capa de metal sobre las superficies calentadas. Después de ello, un gas u otro material adecuado tal como oxígeno molecular puede introducirse en la cámara del reactor para oxidar la capa de metal, formándose el óxido refractario deseado. Alternativamente, el revestimiento refractario puede lograrse en una sola etapa si se emplea un compuesto volátil que contiene metal que se pirolíce directamente a un óxido, como agente de deposición del refractario.

El uso de acoplamiento de radiación hace posible, además, el control exacto y casi instantáneo de las velocidades de transmisión de calor, lo cual es imposible de conseguir en un reactor de convección convencional. Adicionalmente, el presente reactor puede proporcionar una densidad de potencia en el foco de reacción que excede de 10.000 wátios/cm<sup>2</sup>. Una realización que es adecuada para fines comerciales en gran escala ha alcanzado una densidad

de potencia de aproximadamente 180 wátios/cm<sup>2</sup>. Incluso esta cifra menor representa una gran mejora sobre los 2 a 3 wátios/cm<sup>2</sup> que se obtienen corrientemente en los reactores convencionales. Y el empleo de una pantalla térmica que proporciona la superficie o superficies que limitan una cavidad de cuerpo negro dentro de la cual tienen lugar todas las reacciones hace que sea posible alcanzar eficiencias térmicas extraordinariamente favorables.

Las reacciones que se pueden llevar a cabo por el procedimiento de esta invención tal como se materializa ésta por el presente reactor son muchas y variadas. Por ejemplo, compuestos orgánicos, en particular hidrocarburos, pueden pirolizarse para producir carbono e hidrógeno sin los problemas concomitantes de acumulación y de embalamiento térmico que se presentaban en la técnica anterior. Los hidrocarburos saturados se pueden pirolizar parcialmente para obtener hidrocarburos insaturados; así, por ejemplo, propano y etano pueden deshidrogenarse a propileno y etileno, respectivamente. Los hidrocarburos insaturados se pueden pirolizar parcialmente en presencia de hidrógeno para formar hidrocarburos saturados y, más específicamente, los productos de petróleo se pueden craquear térmicamente. Así, el gasoil se puede convertir fácilmente en dieseloil, queroseno, fracciones de gasolina o incluso metano. Se pueden añadir compuestos intermedios halogenados a los hidrocarburos parcialmente pirolizados para producir compuestos de peso molecular más alto. Los hidrocarburos pueden pirolizarse de modo completo o incompleto en presencia de vapor de agua para formar monóxido de carbono e hidrógeno; después se puede añadir hidrógeno adicional y

llevarse a cabo la reacción para formar hidrocarburos de la serie de los alquenos, que son gases combustibles de alto poder calorífico.

5 Análogamente, se pueden pirolizar compuestos inorgánicos. Por ejemplo, sales u óxidos de hierro, mercurio, plata, wolframio y tántalo, entre otros, se pueden disociar para obtener metales puros. Oxidos de hierro, níquel, cobalto, cobre y plata, para nombrar unos cuantos, pueden reducirse directamente en presencia de hidrógeno  
10 con el mismo resultado. Esta lista no trata en modo alguno de ser exhaustiva.

Por el presente procedimiento se pueden producir también productos compuestos nuevos. Por ejemplo, se pueden obtener partículas de carbono o de talco revestidas  
15 con carburo de silicio. Este producto sirve como un abrasivo excelente debido a que, a medida que se utiliza, se fragmenta continuamente y forma nuevas superficies afiladas. Las partículas de ciertos elementos tales como  $U^{235}$  pueden encapsularse también en una envoltura estanca químicamente de otro material tal como carbono; este producto particular es  
20 útil como elemento combustible para reactores nucleares.

Se considera adicionalmente que la presente invención puede proporcionar la etapa terminal en la incineración aerobia convencional de residuos tales como basuras  
25 y aguas de alcantarillado. Las temperaturas relativamente bajas encontradas en las técnicas actuales de tratamiento por incineración permiten la formación de peróxidos orgánicos y óxidos de nitrógeno que contribuyen de modo importante a la niebla fotoquímica espesa y oscura y a otras  
30 formas de contaminación del aire. Puesto que tales com-

puestos no son estables a las temperaturas de tratamiento más altas permitidas por la presente invención, se puede obtener un efluente de incineración de los residuos que tiene un contenido muy bajo de contaminantes.

5                   Adicionalmente, la presente invención considera la destilación y/o disociación destructivas anaerobias a temperatura alta de los residuos para obtener productos útiles tales como negro de humo, carbón vegetal activado, hidrógeno, y desperdicios de vidrio, para citar unos cuantos. La adición de vapor de agua a tales residuos producirá monóxido de carbono e hidrógeno, los cuales pueden someterse luego a tratamiento de la manera convencional para obtener gases combustibles. Finalmente, la adición de hidrógeno a tal residuo producirá aceites pesados equivalentes a los de petróleo y otros productos de petróleo.

10

15                   Así pues, se pueden lograr reducciones sustanciales en la contaminación del aire así como beneficios económicos importantes por medio de las aplicaciones de la presente invención consideradas.

20                   La presente invención representa un avance fundamental en la técnica. Dado que hace asequible por vez primera una fuente de energía térmica que nunca se ha utilizado de esta manera, sus aplicaciones potenciales son numerosas y variadas. Además, al resolver el problema de la resistencia de los materiales que ha constituido un serio obstáculo para la técnica durante muchos años, esta invención hace posible en el sentido práctico muchas reacciones químicas útiles que se conocen desde hace largo tiempo pero que no habían podido llevarse a la práctica

25

30                   debido a limitaciones de temperatura inherentes a los

reactores que dependían de transmisión de calor por convección y/o conducción.

5

#### DESCRIPCION BREVE DE LOS DIBUJOS

10

Las Figs. 1A, 1B, 1C y 1D constituyen, juntas, un alzado compuesto en corte parcial del reactor de la presente invención; la estructura integral del reactor se ha dividido a lo largo de las líneas A-A, B-B y C-C, respectivamente, con objeto de proporcionar una ilustración de tamaño suficiente para mostrar con claridad ciertos detalles estructurales;

15

La Fig. 2 es un corte realizado sustancialmente a lo largo de la línea 8-8 de la Fig. 1A;

La Fig. 3 es un corte realizado sustancialmente a lo largo de la línea 9-9 de la Fig. 1B;

La Fig. 4 es un corte realizado sustancialmente a lo largo de la línea 10-10 de la Fig. 1B;

20

La fig. 5 es un corte realizado sustancialmente a lo largo de la línea 11-11 de la Fig. 1C;

La Fig. 6 es un corte realizado sustancialmente a lo largo de la línea 12-12 de la Fig. 1C;

25

La Fig. 7 es un diagrama esquemático del circuito de regulación de temperatura del reactor de la presente invención;

30

La Fig. 8 es una representación gráfica de la resistencia eléctrica de un elemento de calentamiento del reactor de la presente invención en función de la temperatura y del número de capas de estructura refractaria

que constituyen tal elemento; y

La Fig. 9 es una representación esquemática que ilustra el funcionamiento de los diversos sistemas de control del reactor de la presente invención.

5

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Antes de entrar en la descripción específica de las figuras de los dibujos es de señalar que, tal como se utilizan en esta memoria, los términos "energía radiante" y "radiación" tienen por objeto abarcar todas las formas de radiación con inclusión de partículas nucleares ricas en energía o productoras de impactos. Sin embargo, dado que la utilización práctica de tal radiación no es posible en el estado presente de la técnica, la radiación del cuerpo negro u otra radiación electromagnética, en particular de longitudes de onda comprendidas entre aproximadamente 100 micras y 0,01 micras, se considera que es la fuente primaria de energía en la que se basan las consideraciones de diseño.

15

20

25

30

Por su parte, el término "inerte", tal como se utiliza en esta memoria, implica dos factores: la aptitud del fluido para reaccionar químicamente con el material del tubo del reactor, y la aptitud del fluido para reaccionar químicamente con los materiales que se estén tratando. Así, la selección de un fluido de protección "inerte" depende en cada caso del ambiente particular. Excepto que se provea específicamente otra cosa, es deseable que el fluido sea inerte con respecto al tubo del reac-

tor, y usualmente es deseable que el fluido sea inerte con respecto a la reacción que se lleva a cabo. No obstante, se considera que en algunos casos el fluido "inerte" de la capa de protección pueda participar también en la reacción como, por ejemplo, si se hacen reaccionar partículas de hierro o de carbono en presencia de una capa de protección de vapor de agua para producir óxido de hierro e hidrógeno o monóxido de carbono e hidrógeno, respectivamente.

5

10

Con referencia ahora a las Figs. 1A a 6, inclusive, una realización del presente reactor químico de temperatura alta comprende en líneas generales un conjunto de entrada 200 y un conjunto de electrodos 300, un conjunto principal 400, y un conjunto de tratamiento posterior a la reacción, 500. Los elementos principales de este reactor incluyen:

15

(A) Un tubo 401 del reactor que tiene un extremo de entrada 402 y un extremo de salida 403; definiendo al menos una porción del interior del tubo 401 una zona de reacción 404. El tubo 401 del reactor está hecho de una estructura de un material refractario fibroso capaz de emitir suficiente energía radiante para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes en el interior de la zona de reacción 404 hasta el nivel requerido para que se inicie y se mantenga la reacción química deseada. La estructura tiene una multiplicidad de poros de tal diámetro que permiten un flujo uniforme de cantidad suficiente del fluido inerte que es sustancialmente transparente a la energía radiante a través de la pared del tubo para constituir una capa de protección de la superficie radialmente interior

20

25

30

del tubo 401 del reactor.

(B) Un recipiente tubular de presión estanco a los fluidos (que tiene una sección 201 de conjunto de entrada, una sección 301 de conjunto de electrodos, una sección 405 de conjunto principal, y una sección 501 de conjunto de tratamiento posterior a la reacción) aloja el tubo 401 del reactor definiendo una cámara de sobrepresión 406 del fluido inerte entre el tubo 401 del reactor y el recipiente de presión. Los extremos de entrada y de salida, 402 y 403, respectivamente, del tubo 401 del reactor, están aislados de modo hermético de la cámara de sobrepresión 406. El recipiente de presión tiene una primera entrada 408 y una segunda entrada 409 para admisión del fluido inerte que se dirige a presión hacia el interior de la cámara de sobrepresión 406 y a través de la pared del tubo poroso 401 al interior de la zona de reacción 404.

(C) Medios para la introducción de las sustancias reaccionantes, bien sean éstas gaseosas, líquidas, ó sólidas, en la zona de reacción 404 a través del extremo de entrada 402 del tubo 401 del reactor. Las sustancias reaccionantes se dirigen en una trayectoria predeterminada axialmente con respecto al tubo 401 del reactor y están confinados por la capa de protección sustancialmente en posición central en el interior de la zona de reacción 404 y fuera de contacto con la pared interior del tubo 401 del reactor.

(D) Medios eléctricos que incluyen los elementos de calentamiento 302a, 302b y 302c, que están dispuestos en el interior de la cámara de sobrepresión 406 y separados radialmente en el exterior del tubo 401 del reac-

tor para calentar el tubo del reactor al nivel de temperatura al cual éste emita suficiente energía radiante para iniciar y mantener la reacción química deseada. La energía radiante se dirige al interior de la zona de reacción 404, en dirección sustancialmente coincidente con al menos una porción de la trayectoria de las sustancias reaccionantes.

(E) Una pantalla térmica 410 que esté dispuesta en el interior del recipiente de presión confinando sustancialmente los elementos de calentamiento 302a, 302b y 302c y la zona de reacción 404 para definir una cavidad de cuerpo negro. La pantalla térmica 410 refleja la energía radiante hacia el interior hasta la zona de reacción 404.

#### A. CONJUNTO DE ENTRADA

Haciendo referencia en particular a las Figs. 1A y 2, la sección 201 del conjunto de entrada al recipiente de presión es un miembro tubular que tiene bridas primera y segunda, 202 y 203, en sus extremos respectivos. Un bloque 204 de boquilla anular está asegurado a una brida 205 anular de cierre hermético que, a su vez, está asegurada en relación estanca a los fluidos a la primera brida 202 de la sección 201 del conjunto de entrada al recipiente de presión. Un tubo de entrada 206 del gas de atomización principal se extiende a través del bloque 204 de boquilla anular y está asegurado firmemente al mismo por una brida de soporte 207. Un anillo "O" 209 en la brida de soporte 207 asegura un cierre estanco a los fluidos en-

entre el tubo de entrada 206 del gas de atomización principal y la brida 207. Un adaptador de entrada 210 está asegurado a un extremo del tubo de entrada 206 del gas de atomización principal como se muestra en la Fig. 1A. El gas de atomización entra en una cámara 211 a través de una entrada 212.

Un tubo de entrada 214 de la sustancia reaccionante líquida principal está dispuesto en el interior del tubo de entrada principal 206 del gas de atomización y se extiende sustancialmente de modo coextensivo con él. Una sustancia reaccionante líquida principal entra en el tubo 214 a través de la entrada 215 existente en el adaptador 210.

Como se muestra mejor en la Fig. 1B, una boquilla de nebulización 216 está asegurada al extremo de salida tanto del tubo de entrada 206 del gas de atomización principal como del tubo de entrada 214 de la sustancia reaccionante líquida principal. La boquilla de nebulización 216 incluye un anillo de refuerzo tubular 217 que está asegurado a la boquilla y dispuesto radialmente por el exterior de la misma como se muestra. El eje del anillo de refuerzo 217 es sustancialmente paralelo al eje del tubo del reactor 401. Durante la operación, la sustancia reaccionante líquida y el gas de atomización se dirigen a presión a través de los tubos 214 y 206 respectivamente y, también a presión, se mezclan en el interior de la boquilla 216. La sustancia reaccionante líquida se dispersa así desde la salida de la boquilla en forma de una niebla que absorbe energía radiante. El anillo de refuerzo 217 sirve para ayudar a mantener la niebla de la sustancia reaccio-

nante líquida centralmente en el interior de una zona de pre-reacción 411 del tubo 401 del reactor.

Como se muestra mejor en las Figs. 1A y 2, el conjunto de entrada de la realización preferida del presente reactor puede incluir adicionalmente una pluralidad de tubos de entrada secundarios 218a, 218b, y 218c, que permiten la introducción de sustancias reaccionantes líquidas adicionales. Los medios para la introducción de las sustancias reaccionantes líquidas secundarias son estructural y funcionalmente similares a los medios para la introducción de la sustancia reaccionante líquida principal, previamente descritos, y así incorporan adicionalmente tubos de entrada 219a, 219b, y 219c para el gas de atomización secundario y boquillas de nebulización tales como 220a (las boquillas de nebulización adicionales no se han representado). Una entrada representativa para una sustancia reaccionante líquida secundaria y una entrada representativa para un gas de atomización secundario están designadas por los números de referencia 221 y 222, respectivamente.

La exposición anterior presupone que las sustancias reaccionantes propiamente dichas, o bien exhiben un coeficiente  $\mu$  de absorción de la radiación relativamente alto, o bien se pueden convertir en una niebla que absorbe energía radiante. No obstante, si tal no es el caso, tiene que introducirse un blanco absorbedor de energía radiante en la zona 404 del reactor en coincidencia con al menos un punto a lo largo de la trayectoria de las sustancias reaccionantes. Este blanco es un sólido finamente dividido tal como polvo de carbono u otro material adecuado que entre en la cámara del reactor junto con las sus-

tancias reaccionantes a través de la entrada y absorbe suficiente energía radiante para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes hasta el nivel requerido.

Alternativamente, el blanco puede ser un líquido tal como alquitrán, asfalto, aceite de linaza o dieseloil, y puede incluir soluciones, dispersiones, geles y suspensiones de constitución diversa que pueden seleccionarse fácilmente a partir de materiales asequibles para adaptarse a los requisitos particulares. El blanco puede ser un gas que preferiblemente exhiba absorción en el espectro electromagnético desde aproximadamente 100 micras hasta aproximadamente 0,01 micras; tales gases incluyen etileno, propileno, óxidos de nitrógeno, bromo, cloro, yodo, y bromuro de etilo. El blanco puede ser también un elemento sólido hecho de un material tal como carbono que está dispuesto en la cámara del reactor a lo largo de al menos una porción de la trayectoria de las sustancias reaccionantes.

Haciendo referencia en particular a la Fig. 1A, un gas de barrido contribuye a dirigir la niebla de la sustancia reaccionante líquida hacia la zona de reacción 404. El gas de barrido entra en el bloque 204 de la boquilla por el adaptador de entrada 225 del gas de barrido, pasa por el canal 227 y se dirige axialmente con respecto al tubo 401 del reactor hacia la zona de pre-reacción 411.

Como se muestra en las Figs. 1A y 2, una abertura de observación de la reacción 226 proporciona una visión axial de la zona de reacción 404.

B. CONJUNTO DE ELECTRODOS

Haciendo referencia particularmente a las Figs. 1B, 3, 4 y 5, la sección 301 del conjunto de los electrodos del recipiente de presión tubular tiene porciones de bridas primera y segunda 303 (que se muestra en la Fig. 1A) y 304, respectivamente. La sección 301 del conjunto de los electrodos del recipiente de presión está asegurada en su primera brida 303 a la segunda brida 203 de la sección 201 del conjunto de entrada al recipiente de presión en relación estanca a los fluidos. Un canal 305 de medio de enfriamiento está definido entre la sección 301 del conjunto de los electrodos del recipiente de presión y una camisa 306 de refrigeración del conjunto de los electrodos. El medio de enfriamiento entra en el canal 305 por la entrada 307 y sale por la salida 308.

Como se muestra mejor en las Figs. 1B y 3, los electrodos 309a-309f de barra colectora de cobre están montados en la segunda brida 304 de la sección 301 del conjunto de los electrodos del recipiente de presión, y se extienden a través de aquélla. Aunque existen seis de tales electrodos 309, por razones de conveniencia sólo se representa realmente en detalle uno de ellos en la Fig. 1B. Cada electrodo 309 de barra colectora de cobre incluye una brida fenólica 310 y un aislador de cerámica 311. Cada uno de tales electrodos 309 está enfriado por un fluido, preferiblemente etilenglicol, que circula por un canal interior 312, entrando por la entrada 313 y saliendo por la salida 314. Una conexión eléctrica se ilustra en 315. Un cierre estanco 316 de politetrafluoretileno ayuda a

impedir cualquier fuga del interior de la cámara de sobrepresión 406 del fluido inerte. Aun cuando, como se ilustra en la Fig. 7, el sistema eléctrico empleado en conexión con el presente reactor es del tipo de conexión trifásica en "Y", se pueden utilizar otros sistemas si las circunstancias lo justifiquen.

Haciendo referencia en particular a las Figs. 1B y 1C, cada electrodo 309 de cobre está asegurado por una conexión de macho y hembra a una primera extremidad de una extensión 317 de electrodo de carbono rígido. Las extensiones 317 de los electrodos se proyectan a través de, pero no estén en contacto con, una primera sección 412 de extremo de la pantalla térmica 410 y están aseguradas por una segunda extremidad a un soporte 318 del elemento de calentamiento arqueado. Como se muestra mejor en la Fig. 4, los elementos de calentamiento 302a-302c están asegurados en un primer extremo a uno de los soportes 318 del elemento de calentamiento arqueado, y están separados circunferencialmente alrededor del tubo 401 del reactor dentro de la cámara de sobrepresión 406 del fluido inerte. Los elementos de calentamiento están asegurados en un segundo extremo a un anillo 319 de conexión central trifásico como se muestra en las Figs. 1C y 5. Preferiblemente, cada elemento 302 de calentamiento por resistencia eléctrica está hecho de una estructura de un material refractario fibroso tal como grafito o carbono. Los soportes 318 de los elementos de calentamiento y el anillo 319 de conexión central pueden estar hechos de un material refractario y conductor de la electricidad, tal como carbono.

5

10

15

20

25

30

C. CONJUNTO PRINCIPAL

Haciendo referencia a las Figs. 1B, 1C y 4, la sección 405 del conjunto principal del recipiente de presión tiene porciones 414 y 415 de bridas primera y segunda, respectivamente. La sección 405 está asegurada en su primera brida 414 en relación estanca a los fluidos a la segunda brida 304 de la sección 301 del conjunto de electrodos del recipiente de presión. Un canal 416 de medio refrigerante del conjunto principal está definido entre la sección 405 del conjunto principal del recipiente de presión y una camisa de refrigeración 417 del conjunto principal. El canal 416 está definido además por un tabique espiral 418. El medio de refrigeración entra en el canal espiral 416 a través de la entrada 419 y sale por la salida 420.

El tubo 401 del reactor incluye tres zonas: la zona de reacción previa 411, la zona de reacción 404, y una zona de post-reacción 422. Como se ha indicado anteriormente, el tubo 401 del reactor está hecho de una estructura de material fibroso refractario tal como carbono o grafito. La estructura puede ser de tejido de punto, de tejido plano, o no tejida. El tubo de reacción 401 está asegurado en su extremo de salida 403 a un anillo 424 de soporte de salida del tubo del reactor que, a su vez, está asegurado en su posición por un bloque 425 de anclaje del tubo del reactor. El tubo 401 del reactor está asegurado en su extremo de entrada 402 a un anillo 426 de soporte de entrada del tubo del reactor que, a su vez, está unido en relación estanca a los fluidos a un fuelle tubular 427 dis-

5  
10  
15  
20  
25  
30

puesto en el interior de la sección 201 del conjunto de entrada del recipiente de presión. Un extremo de entrada del fuelle 427 está asegurado de manera estanca a los fluidos entre la primera brida 202 de la sección 201 del conjunto de entrada del recipiente de presión y la brida 205 de cierre estanco anular para garantizar que el extremo de entrada del tubo 401 del reactor permanezca aislado herméticamente de la cámara de sobrepresión 405. El fuelle 427 es deformable para permitir la expansión y contracción axial del tubo 401 del reactor.

Medios para aplicar una fuerza de tracción axial al tubo 401 del reactor comprenden tres conjuntos idénticos separados distancias iguales alrededor de la superficie de la circunferencia de la sección 201 del conjunto de entrada al recipiente de presión. Por conveniencia, se describirá el conjunto 428 que se ilustra en la Fig. 1A. Cada conjunto 428 incluye una varilla de empuje 429 trasladable asegurada en un extremo al anillo 426 de soporte de entrada al tubo del reactor, y en el extremo opuesto a una placa anular 430. Cada varilla de empuje 429 está apoyada en un cojinete 431 que está aislado de manera hermética a los fluidos por un anillo "O" 432. Un perno de anilla 433 que está asegurado a la placa anular 430 sujeta un cable 434 que se extiende generalmente paralelo al eje longitudinal del reactor y sobre un conjunto o montaje de poleas 435. Un peso 436 asegurado a un extremo opuesto del cable 434 aplica una fuerza que mantiene el tubo 401 del reactor en tensión axial.

Haciendo referencia en particular a las Figs. 1B y 1C, la pantalla térmica 410 incluye una primera sección

circunferencial 438 que está dispuesta en el interior de la sección 405 del conjunto principal del recipiente de presión, radialmente hacia el exterior de los elementos de calentamiento 302a, 302b y 302c y entre la primera sección de extremo 412 y una segunda sección de extremo 439 de la pantalla térmica 410. Como se muestra en la Fig. 1C, la primera sección circunferencial 438 de la pantalla térmica 410 descansa sobre un anillo de asiento 437 que preferiblemente está hecho de carbono. Si se desea, la primera porción circunferencial de la pantalla térmica 410 puede extenderse en dirección hacia el conjunto 300 de los electrodos para incluir una segunda porción circunferencial 440 como se muestra en la Fig. 1B. Aun cuando el material elegido inicialmente fué molibdeno y se había encontrado que éste era un material satisfactorio para una pantalla térmica del tipo requerido en el presente reactor químico de alta temperatura, se prefiere que la pantalla térmica 410 de la presente realización esté hecha de un material grafitico tal como grafito pirolítico o un material fabricado por Union Carbide Corporation y vendido bajo la denominación comercial de "Grafoil".

Están provistas aberturas de examen radiométrico 441 y 442 en la sección 400 del conjunto principal. La abertura de examen 442 permite la observación y la medida de la temperatura de la zona de reacción 404 del tubo 401 del reactor, y la abertura de examen 441 permite la observación y la medida de la temperatura del elemento de calentamiento 302c.

D. CONJUNTO DE TRATAMIENTO POSTERIOR A LA REACCION

5 Como se muestra en la Fig. 1C, una primera por-  
ción de brida 302 de la sección 501 del conjunto de trata-  
miento posterior a la reacción del recipiente de presión  
está asegurada de modo estanco a los fluidos a una brida  
10 503 de interfase enfriada por fluido, la cual está asegu-  
rada, a su vez, de una manera estanca a los fluidos a la  
segunda sección de brida 415 del conjunto principal del  
recipiente de presión. Un canal de medio refrigerante 504  
está definido entre la camisa 505 de refrigeración del con-  
junto de tratamiento posterior a la reacción y la sección  
15 501 del recipiente de presión del conjunto de tratamiento  
posterior a la reacción. El medio refrigerante entra en el  
canal 504 por la entrada 506 y sale por la salida 507. Es-  
tá provista una abertura de examen radiométrico 509 para  
permitir la observación y la medida de la temperatura en  
el interior de la zona 422 de post-reacción del tubo 401 del  
reactor.

20 Los productos de la reacción que salen por el  
extremo de salida 403, del tubo 401 del reactor de la rea-  
lización de la Fig. 1 pasan el interior de una primera  
sección 510 de disipación de calor 511. Como se muestra  
en las Figs. 1C y 1D, la primera sección 510 del disipa-  
25 dor de calor 511 incluye una pared tubular interior 512 y  
una pared tubular exterior 513 que definen entre sí un  
canal 514 de medio refrigerante. Un tabique espiral 515  
del medio refrigerante dirige el medio refrigerante que  
entra por la entrada 516 y sale por la salida 517. Una  
30 primera sonda de termopar 518 que se extiende hacia el in-

terior de la primera sección 510 del disipador de calor 511 permite la medida de la temperatura de los productos de reacción que entran. Una segunda sonda de termopar 519 que se extiende hacia el interior de la primera sección 510 del disipador de calor 511 mide la temperatura de los productos de reacción a punto de salir al exterior.

Haciendo referencia en particular a la Fig. 1D, la primera sección 510 del disipador de calor 511 está unida a una segunda sección 520 por bridas 521 y 522, respectivamente. La segunda sección 520 incluye una pared interior 524 y una pared exterior 525 que definen entre sí un canal de medio refrigerante 526. El medio refrigerante entra en el canal 526 a través de la entrada 527, y sale a través de la salida 528. Las sondas de termopar 530 y 531 hacen posible la medida de la temperatura de los productos de la reacción que entran en la segunda sección 520 y que salen de dicha segunda sección 520, respectivamente.

#### E. SISTEMAS DE REVESTIMIENTO REFRACTARIO Y DE ATAQUE QUÍMICO.

Por razones que se indican más adelante, se considera que puede depositarse un revestimiento refractario sobre las superficies del tubo 401 del reactor, los elementos de calentamiento 302, y la pantalla térmica 410 que están expuestos al gas de protección y a temperaturas elevadas durante el funcionamiento del reactor. Tal revestimiento refractario puede ser, por ejemplo, carbono pirolítico o un óxido refractario tal como óxido de

torio, óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de aluminio, u óxido de zirconio. Además, se considera que porciones de la superficie del tubo 401 del reactor pueden atacarse químicamente o erosionarse selectivamente.

5 Como se muestra mejor en la Fig. 1D, una válvula 655 de cierre de la salida del tubo del reactor está asegurada a la segunda sección 520 del disipador de calor 511 por las bridas 555 y 656.

10 Cuando el reactor está en funcionamiento, tiene que mantenerse un gradiente de presión entre el fluido inerte contenido en la cámara de sobrepresión 406 y el gas contenido en el tubo 401 del reactor para causar un flujo uniforme del fluido inerte radialmente hacia el interior a través de la pared porosa del tubo 401. Por tanto, es ventajoso que la estructura del tubo 401 sea lo  
15 suficientemente rígida para que pueda mantenerse el gradiente de presión sin aplastamiento del tubo 401 hacia el interior. De acuerdo con ello, se considera que está depositado un revestimiento refractario tal como carbono  
20 pirolítico sobre las porciones del material refractario fibroso del tubo 401 del reactor que están situadas en el interior de la cavidad de cuerpo negro a fin de aumentar la rigidez o estabilidad dimensional de la estructura.

25 Como la porción del tubo 401 del reactor que se encuentra dentro de la zona 411 de reacción previa está fuera de la cavidad de cuerpo negro y, por tanto, puede no calentarse lo conveniente para alcanzar temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del gas carbonoso, se considera que estará provisto un tamiz 450 de  
30 acero inoxidable, que se muestra en las Figs. 1A y 1B, pa-

ra impedir que el tubo 401 del reactor se aplaste hacia el interior bajo el gradiente de presión del fluido inerte, aun cuando se ha encontrado que un incremento de la tensión de la estructura porosa permite alcanzar sustancialmente el mismo resultado.

Para controlar el caudal de fluido inerte a través de las paredes del tubo 401 del reactor, el diámetro de los poros de la pared del tubo puede reducirse o aumentarse mientras que el reactor se encuentra en funcionamiento mezclando un agente de deposición refractario o un agente de ataque químico con el fluido inerte. El gradiente de presión entre la cámara de sobrepresión y la zona de reacción puede determinarse por unos sensores de presión, y el caudal de fluido inerte a través de la pared puede determinarse por medio de un medidor de caudal.

Puede ser ventajoso en algunas aplicaciones utilizar vapor de agua u otro medio que reaccione químicamente con los materiales que se están tratando como fluido inerte. A fin de evitar, o al menos retardar la corrosión de los materiales de los que está construido el reactor, se considera la deposición de un revestimiento de un óxido refractario tal como óxido de torio, óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de aluminio, u óxido de zirconio sobre las porciones del tubo 401 del reactor, los elementos de calentamiento 302, y la pantalla térmica 410 que están en contacto con el fluido inerte y funcionan a temperaturas elevadas. Para depositar un revestimiento de óxido refractario, puede emplearse un agente de deposición de refractario que sea un compuesto volátil que contenga un metal, tal como cloruro de metilmagnesio, etó-

xido de magnesio, o zirconio-n-amilóxido. El cloruro de metilmagnesio, por ejemplo, se descompone sobre una superficie calentada a aproximadamente 593<sup>o</sup>C para depositar un revestimiento de magnesio metálico. El magnesio metálico caliente se oxida a continuación por introducción de vapor de agua u oxígeno molecular en la cámara de sobrepresión 406. El zirconio-n-amilóxido y el etóxido de magnesio se descomponen ambos en general sobre las superficies calentadas para formar óxido de zirconio u óxido de magnesio, respectivamente.

#### F. SISTEMAS DE CONTROL DE LAS VARIABLES DEL PROCEDIMIENTO

La Fig. 7 ilustra un sistema 700 de control de la temperatura del reactor. En dicha figura, los elementos de calentamiento 302a, 302b y 302c se representan en forma esquemática conectados en un circuito de configuración en "Y", estando conectado un extremo de cada elemento de calentamiento a un punto de unión 701, en tanto que el otro extremo está conectado a una rama 702a, 702b, ó 702c de una línea 702 de energía trifásica. El punto de unión 701 corresponde al anillo de conexión trifásico 319 de la Fig. 1C. La línea de energía 702 está conectada con una salida 703 de energía para calentamiento de un controlador de energía 704, el cual, a su vez, está conectado con una línea 705 de energía trifásica principal y con un circuito 706 de encendido. La línea 705 de energía trifásica principal suministra corriente, preferiblemente a 440 voltios, para calentamiento del reactor. Un radiómetro 708 dispuesto en el interior de la abertura de examen

441 de la Fig. 1B, está enfocado sobre el elemento de calentamiento 302c y produce una señal, generalmente dentro del intervalo de los milivoltios, que corresponde a la temperatura del elemento de calentamiento. Un convertidor 708 "MV/I" amplifica la señal del radiómetro y la convierte en una corriente eléctrica. Un controlador 707 del punto de ajuste, una línea 712 de señal de salida para conexión a un ordenador (no representada), y un registrador 710 que construye un diagrama permanente de la temperatura medida por el radiómetro 708, están conectados todos ellos al convertidor 709. Una línea 713 de señal de entrada conecta una entrada 711 de señal de control del controlador 707 del punto de ajuste con un ordenador (no representado). Medidores de corriente 750a, 750b, y 750c están insertados en las tres ramificaciones 702a, 702b, y 702c, respectivamente, para medir la corriente suministrada a los elementos de calentamiento 302a-c; y voltímetros 751a, 751b, y 751c están conectados con las ramas 702a-c para medir los voltajes a través de los elementos de calentamiento. La energía disipada en los elementos de calentamiento y la resistencia eléctrica de los elementos de calentamiento pueden calcularse a partir de tales medidas de voltaje y corriente. El conocimiento de la resistencia eléctrica de cada elemento de calentamiento proporciona información acerca de su integridad física, ya que, a medida que un elemento de calentamiento se erosiona, aumenta su resistencia eléctrica.

La Fig. 8 es un gráfico de la resistencia eléctrica de láminas de una muestra de tela de grafito (vendida bajo la denominación comercial de "Tela de Grafi-

to WCA" por Union Carbide Corporation) en función de la temperatura de la tela. Se ha conferido rigidez a la tela con grafito pirolítico por calentamiento y exposición de aquélla a una atmósfera de un gas carbonoso, generalmente de acuerdo con el procedimiento descrito arriba. El eje vertical del gráfico de la Fig. 8 da la resistencia de lámina en unidades de "ohmios por cuadrado" dado que, como es sabido, la resistencia medida entre aristas opuestas de cuadrados de un material resistente eléctricamente que tiene un espesor dado es independiente de las dimensiones del cuadrado. Así, la resistencia a una temperatura particular de un elemento de calentamiento formado de una tira rectangular simple de "Tela de Grafito WCA" puede hallarse considerando que la tira está constituida por cuadrados de la tela conectados en serie. Por ejemplo, la resistencia de una tira de 15 cm por 127,5 cm a 1371,1°C medida entre los dos lados de 15 cm, se halla multiplicando (51/6) por 0,123 ohmios, que es la resistencia de lámina a 1371,1°C dada en la Fig. 8. La resistencia de un elemento de calentamiento constituido por más de una capa de la estructura, teniendo cada capa las mismas dimensiones y por consiguiente la misma resistencia, se encuentra dividiendo la resistencia de una capa simple por el número de capas. Por conveniencia, se han representado también gráficamente en la Fig. 8 las resistencias de lámina calculadas en "ohmios por cuadrado" para muestras de "Tela de Grafito WCA" reforzada constituida por 2, 3 y 4 capas.

En funcionamiento, después que el controlador 707 del punto de ajuste se ha ajustado a una temperatura especificada bien sea manualmente o mediante ordenador, el

5 mismo compara tal temperatura con la temperatura medida del electrodo 302c y produce una señal de error que depende de la diferencia algebraica entre la temperatura medida y la temperatura especificada. El controlador 707 del punto de ajuste controla el circuito de encendido 706, el cual, en respuesta a la señal de error, hace que el controlador de energía 704 aumente o disminuya la energía suministrada a los elementos de calentamiento para reducir, en la medida que sea necesario, la magnitud de la  
10 señal de error, haciendo que la temperatura del elemento de calentamiento 302c se aproxime a la temperatura especificada. Como el elemento de calentamiento 302c está dentro de la cavidad de cuerpo negro confinada por la pantalla térmica 410, su temperatura es representativa generalmente de la temperatura de las superficies en toda la cavidad.  
15 Sin embargo, pueden utilizarse también para control de la temperatura radiómetros enfocados sobre otras superficies dentro de la cavidad del cuerpo negro.

20 Como se muestra en la Fig. 9, las variables de proceso distintas de la temperatura pueden regularse por sistemas de control de retroalimentación tales como, por ejemplo, un sistema 714 de regulación del caudal de alimentación de la sustancia reaccionante líquida principal, que incluye una fuente de suministro 715 que está en  
25 comunicación con un sistema de dosificación 716 en una tubería de alimentación 717. El sistema de dosificación 716 controla el caudal de la sustancia reaccionante principal y puede incluir, por ejemplo, una bomba de velocidad variable y un controlador de la bomba o una válvula de orificio variable y un controlador de la válvula. Una salida  
30

718 del sistema 716 de dosificación de la sustancia reaccionante principal está conectada a un transductor de caudal 719 que produce una salida de señal eléctrica 720 correspondiente al caudal de la sustancia reaccionante principal. Una salida 721 del transductor 719 de caudal de la sustancia reaccionante principal está conectada a la tubería 215 de entrada de la sustancia reaccionante líquida principal. Una salida de señal 722 del sensor de presión 654 de la zona de reacción y la salida de señal 720 del transductor de caudal 719 están conectadas a las señales de entrada primera y segunda, respectivamente, del sistema 716 de dosificación de la sustancia reaccionante principal. Una salida de un sistema de ordenador 723 está conectada a una tercera entrada del sistema de dosificación 716.

En un modo de funcionamiento del sistema 714 de regulación del caudal de la sustancia reaccionante líquida principal, el sistema 723 de ordenador comunica no sólo un valor preseleccionado del caudal de la sustancia reaccionante principal sino también un límite superior de la presión en la zona de reacción al sistema 716 de dosificación de la sustancia reaccionante principal, el cual compara el caudal preseleccionado con el medido por el transductor 719 y ajusta el caudal a fin de que se aproxime al valor seleccionado, con la condición, no obstante, de que la presión en la zona de reacción sea menor que el límite superior prescrito. En caso de que la presión en la zona de reacción exceda de este límite superior, el sistema de dosificación 716 rebajará la presión reduciendo el caudal de la sustancia reaccionante principal.

Un sistema 724 de regulación de caudal de la sustancia reaccionante líquida secundaria es otro sistema de control de retroalimentación que incluye una fuente de suministro 725 que está en comunicación con un sistema de dosificación 726 sobre una tubería de alimentación 727. El sistema 726 de dosificación de la sustancia reaccionante secundaria puede ser del mismo tipo que el sistema 716 de dosificación de la sustancia reaccionante principal. Una salida 728 del sistema 726 de dosificación de la sustancia reaccionante secundaria está conectada a un transductor 729 de caudal que produce una señal correspondiente al caudal de la sustancia reaccionante secundaria. Una salida 731 del transductor 729 está conectada a la entrada 221 de la sustancia reaccionante secundaria. Una salida de señal 722 del sensor 654 de presión de la zona de reacción y una salida de señal 730 del transductor 729 de caudal de la sustancia reaccionante secundaria están conectadas a entradas de señal separadas del sistema 726 de dosificación de la sustancia reaccionante secundaria, y una salida del sistema 723 del ordenador está conectada a una tercera entrada. El sistema 724 de regulación del caudal de la sustancia reaccionante líquida secundaria puede hacerse funcionar de un modo análogo al descrito arriba para el sistema 714 de regulación de la sustancia reaccionante líquida principal.

En un sistema 734 de regulación del caudal del fluido inerte, una salida de la fuente de suministro 640 del fluido inerte está conectada a la válvula de aguja 643, la cual, a su vez, está conectada a la válvula de apertura y cierre 642. La válvula 642 está conectada a

un transductor 735 de caudal de fluido inerte. Una salida de señal 736 del transductor 735 está conectada a una primera entrada de un controlador 737 de válvula de aguja del fluido inerte. Una segunda entrada del controlador 737 de válvula de aguja está conectada al sistema de ordenador 723, y una tercera entrada está conectada al sensor 646 de presión de la cámara de sobrepresión. La apertura de la válvula de aguja 643 puede ajustarse por medio del controlador 737. Una salida de fluido inerte del transductor 735 está conectada a las entradas 408 y 409 del recipiente de presión del reactor. Por conveniencia, la válvula de escape de la cámara de sobrepresión, el medidor de caudal y el colector de mezclado del fluido inerte no se muestran en la Fig. 9, pero sí se ilustra en esta figura el transductor 735 de caudal del fluido inerte.

Durante el funcionamiento, la válvula de apertura y cierre 642 está abierta, dejando que el fluido inerte fluya a través del transductor 735 y pase a las entradas 408 y 409. El controlador 737 de válvula de aguja compara una señal de caudal procedente del transductor 735, con un caudal especificado por el sistema de ordenador 723 y ajusta la válvula de aguja 643 de acuerdo con ello, con la condición, no obstante, de que la presión en la cámara de sobrepresión detectada por el sensor de presión 646 no exceda de un límite superior especificado también por el sistema de ordenador 723. Si la presión es excesiva, el controlador de válvula de aguja 737 reduce el caudal para rebajar la presión.

Un sistema 700 de control de la temperatura del reactor, que se muestra en detalle en la Fig. 7 y que

se representa esquemáticamente en la Fig. 9, comprende un controlador 738 de la temperatura del reactor que incluye el controlador 704 de energía, el circuito de encendido 706, el controlador 707 del punto de ajuste, el convertidor 709, el registrador 710, y los medidores 750 y 751 que se muestran en la Fig. 7. El radiómetro 708 (no representado en la Fig. 9) está alojado en el interior de la abertura de examen 441 y conectado al controlador 738. La línea de energía trifásica 702 conecta la salida de energía 703 para el calentador, del controlador 738 de la temperatura del reactor, con los elementos de calentamiento 302 (no representados en la Fig. 9) a través de los electrodos 309. Así, el nivel de energía eléctrica suministrado en la salida 703 de energía para el calentador determina la temperatura del tubo 401 del reactor. La entrada de señal de control 711 y una salida del controlador 738 de la temperatura del reactor están conectadas con el sistema 723 del ordenador por la línea 713 de la señal de entrada y la línea 712 de la señal de salida, respectivamente.

Un dispositivo 740 de toma de muestras de producto del reactor, conectado a una salida 741 localizada adyacente a la válvula 655 de cierre de la salida del reactor, trasfiere a intervalos de tiempo preseleccionados muestras del producto de la reacción a una entrada 742 de muestra de un cromatógrafo de gases 743. Una señal eléctrica en una salida 744 del cromatógrafo 743 responde a los cambios en la composición química de las muestras. Por ejemplo, el cromatógrafo de gases 743 en combinación con el dispositivo de toma de muestras 740 del producto de la reac-

ción, puede producir una señal que corresponde a la concentración de etileno en un procedimiento para la pirólisis parcial de un hidrocarburo.

Las salidas del cromatógrafo de gases 743  
5 están conectadas a un registrador 749 y al sistema de ordenador 723. Una entrada 745 del sistema de ordenador 723 está conectada a transductores para las variables del procedimiento por una barra colectora de datos 746, la cual incluye líneas de señal conectadas a los transductores de caudal 719, 729 y 735, sensores de presión 646 y  
10 654, controlador de temperatura 738, y cromatógrafo de gases 743. Otros transductores pueden estar conectados a la barra colectora de datos 746, en caso deseado. Una salida 747 del sistema de ordenador 723 está conectada a una barra colectora de mando 748 que incluye líneas de señal conectadas al sistema 716 de dosificación de la sustancia reaccionante principal, al sistema 726 de dosificación de la sustancia reaccionante secundaria, al controlador 738  
15 de la temperatura del reactor, y al controlador 737 de válvula de aguja del fluido inerte. El sistema de ordenador 723 puede incluir un ordenador digital, un convertidor de analógico a digital para la conversión de las señales analógicas de los transductores en datos digitales para el ordenador, un convertidor de digital en analógico para la  
20 conversión de las señales digitales del ordenador en señales de control analógicas, y un transmisor simultáneo para conmutación entre las líneas de señal en la barra colectora de datos 746 y la barra colectora de mando 748.

Se considera que durante una campaña de operación del procedimiento el sistema 723 del ordenador puede  
30

especificar y comprobar los valores de las variables del procedimiento por señales comunicadas a la barra colectora de mando 743 y a la barra colectora de datos 746. Así, el sistema del ordenador 723 puede supervisar la operación del reactor para asegurar que las variables del procedimiento permanecen dentro de intervalos especificados. Además, el ordenador puede estar programado para buscar las condiciones óptimas de operación para un procedimiento particular realizando variaciones sistemáticas en las variables del procedimiento mientras que se comprueba la salida del reactor con el cromatógrafo 743. Por ejemplo, el ordenador puede estar programado para investigar en busca de las temperaturas del reactor y los caudales de alimentación que maximicen la concentración de etileno en el producto de salida para una alimentación hidrocarburada particular. El sistema del ordenador 723 puede incorporarse también en sistemas de control de retroalimentación; tales como un sistema de control del producto de la reacción que incluye, además del sistema de ordenador 723, el dispositivo de toma de muestras 740 del producto de la reacción, el cromatógrafo de gases 743, el controlador 738 de la temperatura del reactor, y la línea de energía trifásica 702 conectada a los elementos de calentamiento 302. En este sistema de control del producto de la reacción, el sistema del ordenador compara la composición química de las muestras del producto de la reacción sacadas del reactor con una composición previamente seleccionada, y genera una señal eléctrica en su salida 747 que corresponde a las desviaciones encontradas en la composición química de las muestras. La salida 747 del sis-

tems del ordenador 723 está conectada a la entrada 711 del controlador de la temperatura del reactor a fin de hacer posible la variación de la temperatura en el tubo del reactor en respuesta a los cambios en la señal procedente del sistema del ordenador, reduciéndose así las desviaciones en la composición química de los productos de la reacción. Otras variables del procedimiento tales como los caudales de sustancias reaccionantes seleccionadas y la presión en la zona de reacción pueden controlarse también por medio de sistemas de control de retroalimentación similares.

#### PARAMETROS DEL PROCEDIMIENTO

Los procedimientos de reacción química de alta temperatura conducidos de acuerdo con la presente invención requieren el uso de una envolvente o capa de protección anular de un fluido inerte que sea sustancialmente transparente a la radiación. La envolvente tiene una longitud axial sustancial. La envolvente anular puede estar generada en una dirección generalmente paralela a su eje o en una dirección generalmente perpendicular a su eje y radialmente hacia el interior de su superficie circunferencial exterior.

En el primer caso, el fluido de la envolvente tiene que mantenerse en flujo laminar a fin de impedir el entremezclado con la corriente de sustancias reaccionantes. Este requisito impone ciertas limitaciones sobre la longitud axial de la envolvente debido a que tal flujo laminar, y por tanto la integridad de la capa de protección, no

pueden mantenerse en longitudes indefinidas aguas abajo, en especial si se considera una reacción particularmente violenta. De acuerdo con ello, esta manera de generarse la envolvente es sumamente adecuada para aplicaciones en pequeña escala y en escala de laboratorio.

En el último caso, como se ha descrito previamente con respecto a la realización de la presente invención, la integridad de la envolvente de fluido es independiente de cualesquiera consideraciones de flujo y puede mantenerse en una distancia axial mucho mayor que la que se puede alcanzar en el caso de la envolvente laminar inyectada axialmente. El requisito primario consiste en mantener el flujo del fluido inerte a una presión mayor que la de la corriente de sustancias reaccionantes a fin de impedir que tales sustancias reaccionantes "perforen" o de cualquier otro modo se escapen de los confines del interior de la envolvente.

Una vez que se ha generado la envolvente, al menos una sustancia reaccionante se hace pasar a través de su núcleo a lo largo de una trayectoria predeterminada que es sustancialmente coincidente con el eje de la envolvente. La envolvente confina las sustancias reaccionantes en su interior y fuera del contacto con las superficies circundantes de la cámara del reactor.

Por último, se dirige energía radiante de alta intensidad hacia el núcleo de la envolvente de tal modo que coincida con al menos una porción de la trayectoria predeterminada de las sustancias reaccionantes. Tal energía radiante puede dirigirse a al menos un punto situado a lo largo de la trayectoria de las sustancias reaccionantes

o bien se puede dirigir a lo largo de una longitud finita de dicha trayectoria, tal como se considera en la realización del invento. En cualquier caso, se absorbe en el núcleo suficiente energía radiante para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes hasta un nivel requerido para que se inicie la reacción química deseada.

En el supuesto de que las sustancias reaccionantes no absorban por sí mismas energía radiante, puede introducirse un blanco absorbente a lo largo de la trayectoria de las sustancias reaccionantes, preferiblemente antes de dirigir la energía radiante hacia el interior del núcleo. El blanco absorberá entonces suficiente energía radiante para elevar la temperatura en el núcleo al nivel requerido para que se inicie la reacción química deseada. Como se ha indicado anteriormente, si la reacción considerada es tal que las sustancias reaccionantes transparentes producen al menos un producto que absorbe energía radiante, el blanco puede desactivarse una vez que se ha iniciado la reacción.

El procedimiento considerado puede incluir adicionalmente la etapa de enfriamiento de los productos de la reacción y de cualesquiera sustancias reaccionantes y/o blancos que puedan quedar inmediatamente después de haberse completado la reacción deseada. El fin de este procedimiento es terminar la reacción deseada e impedir que se produzca cualquier otra reacción indeseable. Los productos blancos, y sustancias reaccionantes remanentes pueden enfriarse conveniente y eficazmente mediante transmisión de calor por radiación a una superficie fría absorbente de energía radiante.

UTILIZACION DE LOS REACTORES DE PARED FLUIDA

Los reactores de pared fluida de la invención pueden utilizarse virtualmente en cualquier reacción química de alta temperatura, muchas de cuyas reacciones se han considerado con anterioridad como imposibles de llevar a la práctica o sólo teóricamente posibles. El criterio más importante para la utilización de estos reactores de pared fluida en una reacción química particular a temperatura elevada es saber si tal reacción es termodinámicamente posible en las condiciones de reacción. Utilizando estos reactores de pared fluida, tales procedimientos de reacción química a temperatura elevada pueden conducirse a temperaturas de hasta aproximadamente 3315°C, bien sea (1) generando en el interior del tubo poroso del reactor una envolvente anular constituida por un fluido inerte que es sustancialmente transparente a la energía radiante para formar una capa de protección de la superficie radialmente interior del tubo del reactor, teniendo la envolvente anular una longitud axial sustancial y definiendo el interior de la envolvente una cámara de reacción; (2) haciendo pasar al menos una sustancia reaccionante (que puede hallarse en estado sólido, líquido o gaseoso) a través de la cámara de reacción a lo largo de una trayectoria predeterminada sustancialmente coincidente con el eje longitudinal de la envolvente, estando confinadas las sustancias reaccionantes en el interior de la cámara de reacción; y (3) dirigiendo energía radiante de alta intensidad al interior de la cámara de reacción de tal modo que coincida con al menos una porción de la trayectoria prede-

terminada de las sustancias reaccionantes, siendo absorbida suficiente energía radiante en el interior de la cámara de reacción para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes a un nivel requerido para iniciar y mantener la reacción química deseada.

Entre las reacciones que se pueden llevar a cabo en los reactores de pared fluida de la invención se encuentran la disociación de hidrocarburos y materiales hidrocarbonosos, tales como hulla y diversas fracciones de petróleo, en hidrógeno y negro de humo; la reformación con vapor de agua de hulla, fracciones de petróleo, esquistos bituminosos, arenas alquitrenosas, lignito, y cualquier otro material de alimentación carbonoso o hidrocarbonoso en mezclas de gas de síntesis, procedimientos que pueden incluir también el empleo opcional de uno o más carbonatos inorgánicos (tales como piedras caliza o dolomita) u óxidos inorgánicos que reaccionen químicamente con cualesquiera contaminantes que contengan azufre de tal modo que los mismos puedan separarse de las mezclas de gas de síntesis resultantes; la disociación parcial de hidrocarburos y materiales hidrocarbonosos en compuestos de peso molecular inferior; la pirólisis parcial de hidrocarburos saturados en hidrocarburos insaturados, tales como etileno, propileno y acetileno; la conversión de materias orgánicas de desecho, tales como fango de aguas de alcantarillado o subproductos que contengan lignina; en un gas combustible, la desulfuración completa o parcial de materiales de alimentación hidrocarbonosos que contengan azufre, la reducción de menas de minerales o compuestos inorgánicos a un estado de valencia inferior con hidrógeno, carbono, gas

de síntesis, u otro agente reductor; y la reacción parcial o completa de un elemento o compuesto inorgánico con un material carbonoso para formar el carburo inorgánico correspondiente.

5 Si se desea, pueden utilizarse uno o más catalizadores en tales procedimientos de reacción química a temperatura elevada para acelerar la reacción o para alterar su curso a una secuencia de reacción deseada. Si tales procedimientos implican sustancias reaccionantes carbonosas o hidrocarbonosas, la adición de un catalizador apropiado al sistema puede utilizarse para favorecer la formación de radicales libres, iones carbono o carbaniones para influir en el curso de la reacción.

15 Por supuesto, no existe ningún conjunto de condiciones de funcionamiento que sea óptimo o apropiado para todas las reacciones que pueden llevarse a cabo en el reactor de pared fluida. Las condiciones de funcionamiento, tales como temperaturas, presiones, caudales de alimentación, tiempo de permanencia en el tubo del reactor, y velocidades de enfriamiento, pueden variarse para adaptarlas a los requisitos de la reacción particular que se esté llevando a cabo. A modo de ilustración, entre los factores que influyen en los productos de la pirólisis de un hidrocarburo se encuentra la temperatura a la que se calienta el hidrocarburo y el período de tiempo durante el cual se mantiene aquél a dicha temperatura. Es sabido, por ejemplo, que el metano tiene que calentarse a aproximadamente 1232°C, con objeto de producir acetileno. La formación de etileno a partir del etano comienza a una temperatura más baja, aproximadamente a 829°C. En un pro-

20

25

30

cedimiento típico para pirolizar hidrocarburos, se producen acetileno, etileno, hidrógeno, negro de humo, y aceites hidrocarbureados. Tiempos de reacción del orden de un milisegundo maximizan por lo general el rendimiento de acetileno, dado que tiempos de reacción mayores que un milisegundo favorecen en general la producción de etileno y otros productos a expensas del acetileno, mientras que los tiempos de reacción menores que un milisegundo reducen por regla general los rendimientos tanto en etileno como en acetileno. Temperaturas muy elevadas, por ejemplo superiores a 1648,9°C, favorecen en general la producción de negro de humo e hidrógeno a expensas de acetileno y etileno. Los tiempos de reacción en los reactores de pared fluida de la invención pueden disminuirse acortando el tubo del reactor y aumentando el caudal de las sustancias reaccionantes que se introducen en el tubo del reactor. Para tiempos de reacción muy cortos, puede ser ventajoso mezclar un blanco absorbedor de la radiación, tal como negro de humo, con las sustancias reaccionantes con objeto de favorecer un acoplamiento eficiente entre la corriente de sustancias reaccionantes y la radiación térmica procedente de la pared del tubo y facilitar así el calentamiento rápido de las sustancias reaccionantes.

#### EJEMPLOS

Los ejemplos que siguen son ilustrativos de la facilidad con que pueden llevarse a cabo diversos procedimientos de reacción química a temperatura alta en reactores de pared fluida de acuerdo con la invención. En

5 todos y cada uno de estos ejemplos, se utilizó el reactor  
de pared fluida para temperatura elevada ilustrado por  
las Figs. 2A a 6 de la patente principal Nº 441.517, pa-  
ra llevar a cabo la reacción de alta temperatura parti-  
cular. El tubo 61 del reactor era un tubo de grafito po-  
roso de 90 cm de longitud que tenía un diámetro interior  
de 7,5 cm y un diámetro exterior de 10 cm, siendo el ra-  
dio medio de poro 20 micras. El tubo poroso estaba aloja-  
do en un recipiente de presión 70 de acero, que tenía un  
10 diámetro de 25 cm. El tubo 61 del reactor se calentó por  
medio de electrodos de carbono 100a a 100f, los cuales  
estaban dispuestos en el interior de la cámara de sobre-  
presión 85. La pantalla térmica 120, localizada también  
en el interior de la cámara de sobrepresión 85, estaba  
15 hecha de molibdeno. Un collar 124 refrigerado por agua  
estaba localizado adyacente al extremo de salida del tu-  
bo 61 del reactor para enfriar los productos de reacción  
formados por acoplamiento de radiación. Después de haber  
llevado a cabo cada ejemplo continuamente durante diver-  
20 sos períodos de tiempo, se inspeccionó el tubo 61 del reac-  
tor en cuanto a la acumulación de negro de humo u otros  
materiales. No se encontró material alguno.

#### EJEMPLO I

25

#### DISOCIACION TERMICA DEL METANO

30

Se realizaron una serie de ensayos para deter-  
minar la efectividad del reactor de pared fluida en la di-  
sociación térmica del gas natural a diversos caudales de  
alimentación y diversas temperaturas de reacción. En to-

dos y cada uno de estos ensayos, se introdujo hidrógeno en la cámara de sobrepresión 85 a través de la entrada 83 y se forzó a través del tubo poroso 61 del reactor para que penetrase en la cámara del reactor a un caudal constante de 141,5 litros normales/minuto. Se ajustó la corriente que pasaba por los electrodos 100e-100f a fin de establecer la temperatura del tubo del reactor entre 1260° y 1871,1° C, medida con un pirómetro óptico. El gas natural, constituido por más de 95% de metano y siendo el resto etano y propano, se introdujo en el reactor a través de la entrada 91 a diversos caudales comprendidos entre 28,3 y 141,5 litros normales/minuto. Se introdujo en el reactor una pequeña cantidad de negro de humo al mismo tiempo a través de la entrada 121 con objeto de que sirviera como blanco absorbente con el fin de iniciar la disociación pirolítica. Una vez que hubo comenzado la disociación, no fué necesario añadir negro de humo adicional para mantener la reacción. Un humo negro y denso brotó por el extremo de salida del tubo del reactor, encontrándose que estaba constituido por negro de humo e hidrógeno. Las partículas del negro de humo eran extremadamente finas y difíciles de filtrar. Por pulverización de agua en la corriente efluente inmediatamente por debajo del extremo de salida del tubo 61 del reactor, fué posible aglomerar las partículas de negro de humo y recogerlas sobre un filtro de tela para polvo fino. En la Tabla I se indica el porcentaje de disociación a diversos caudales comprendidos entre 28,3 y 141,5 litros normales/minuto y a temperaturas de disociación comprendidas entre 1260° y 1871,1° C, determinándose la fracción de metano disociada por medida de la conductividad térmica del

5

10

15

20

25

30

gas efluente después de filtrar las partículas de negro de humo de la muestra.

TABLA I

PORCENTAJE DE DISOCIACION A DIVERSOS CAUDALES Y TEMPERATURAS

<u>Temperatura de Disociación (°C)</u>	<u>Caudal (litros normales/minuto)</u>			
1260º	<u>28,2</u>	<u>56,6</u>	<u>84,9</u>	<u>113,2</u>
1371,1º	86	74	66	54
1482,2º	89	79	72	63
1593,3º	91,5	83	78	70,5
1648,9º	94	88	84,5	79
1704,4º	95,5	91	88,5	83,5
1760º	97	94	92,5	89,5
1815,5º	98,5	98,5	98,5	98,5
1871,1º	100	100	100	100
	100	100	100	100

EJEMPLO IIDISOCIACION TERMICA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS

5 Se llevó a cabo una serie de ensayos para de-  
terminar la efectividad del reactor de pared fluida en la  
disociación térmica de hidrocarburos líquidos. Se empleó  
hidrógeno como gas de protección, a un caudal constante  
de 141,5 litros normales/minuto. Los hidrocarburos líqui-  
dos seleccionados para las series de ensayos fueron desti-  
10 lados típicos obtenidos a partir de petróleo crudo e in-  
cluían nafta (punto de ebullición 37,8º a 93,3ºC); quero-  
seno-diesel (punto de ebullición 104,4º a 176,7ºC); gasoil  
(punto de ebullición 176,7º a 315,6ºC); y aceite residual  
y asfalto (punto de ebullición mayor que 315,6ºC). Los re-  
15 sultados de estos ensayos fueron los siguientes:

A. NAFTA. Una corriente de nafta, a una tem-  
peratura aproximada de 27ºC, se introdujo como alimenta-  
ción en el tubo 61 del reactor a un caudal de 0,19 litros  
por minuto a través de la entrada 121. La temperatura del  
20 tubo del reactor se mantuvo a 1871,1ºC. La nafta pura pa-  
só a través del reactor inafectada, siendo aparentemente  
transparente a la radiación térmica que emanaba del tubo  
del reactor incandescente. La nafta se hizo luego opaca  
mezclándola con 0,1% en peso de negro de humo finamente  
25 dividido. Cuando se introdujo esta mezcla opaca en el  
reactor como en el caso anterior, se observó un acopla-  
miento excelente con la radiación térmica. Por la salida  
del tubo del reactor brotaron negro de humo e hidrógeno.  
Un análisis del gas producido con una célula de conducti-  
30 vidad térmica, demostró que el mismo contenía más de 98%

en moles de hidrógeno, lo que indicaba que la disociación había sido casi completa.

5 B. QUEROSENO-DIESEL. Se mezcló queroseno-diesel con 0,1% en peso de negro de humo y se introdujo luego como alimentación en el reactor de pared fluida a un caudal de 0,19 litros por minuto. El tubo del reactor se mantuvo a 1871,1°C. El queroseno-diesel se disoció en negro de humo e hidrógeno. Las medidas de conductividad térmica indicaron que el gas efluente estaba constituido por más  
10 de 98% en moles de hidrógeno.

C. GASOIL. Se introdujo gasoil mezclado con negro de humo en el reactor de pared fluida a un caudal de 0,19 litros por minuto. Cuando se mantuvo el tubo del reactor a 1871,1°C, el gasoil se disoció en negro de humo e hidrógeno, y cuando éste último se separó del negro de humo,  
15 se encontró que estaba constituido por 98,6 en moles de hidrógeno puro, basado en medidas de conductividad térmica. Cuando la temperatura del tubo del reactor se rebajó a 1537,8°C, el efluente del reactor cambió desde un humo negro denso a una niebla gris clara, lo que indicaba que a la  
20 temperatura de reacción el gasoil se disociaba sólo parcialmente, probablemente en fracciones de hidrocarburos más ligeros y una pequeña cantidad de carbono.

D. ACEITE RESIDUAL Y ASFALTO. Se introdujo  
25 en el reactor de pared fluida aceite residual que contenía asfalto, a un caudal de 0,19 litros por minuto, disociándose por completo en negro de humo e hidrógeno cuando el tubo del reactor se mantuvo a 1871,1°C. El análisis de conductividad térmica del componente gaseoso de la corriente efluente indicó que esta estaba constituida por  
30

más de 98% en moles de hidrógeno.

### EJEMPLO III

#### DISOCIACION TERMICA DE LA HULLA

5

10

15

Se analizó una muestra de hulla grasa de Utah, encontrándose que contenía 0,58% en peso de azufre y 8,55% en peso de cenizas. Se pulverizó la hulla hasta pasar por un tamiz de 297 micras de abertura y se introdujo como alimentación en el reactor a aproximadamente 15,88 kg por hora. El tubo 61 del reactor se mantuvo a 1648,9°C y se protegió con una capa de protección de nitrógeno, que se hizo pasar a través de la pared porosa a un caudal de 141,5 litros normales/minuto. La hulla se disoció en negro de humo, productos gaseosos, y un coque ligero.

20

El negro de humo se diferenciaba del producido en el Ejemplo I por el hecho de que las partículas eran suficientemente grandes para poderse filtrar sin adición de agua. Se encontró que el negro de humo contenía 8,63% en peso de cenizas y 0,54% en peso de azufre. El producto gaseoso era una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (el último, procedente del gas de protección), que contenía sólo 0,02% en moles de azufre, el cual estaba presente en forma de sulfuro de hidrógeno.

25

30

Aproximadamente el 62% en peso del material de partida se convirtió en coque. Este coque era extremadamente ligero y poroso; su densidad era sólo el 35% de la densidad de la hulla a partir de la cual se había obtenido. Recién preparado, el coque se oxidaba espontáneamente al aire para convertirse en cenizas en menos de 12 horas,

lo que indicaba que tenía una elevada actividad superficial. Cuando se dejó permanecer el coque a la temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno durante la noche, no se observó evidencia alguna de actividad superficial y no se oxidó espontáneamente cuando se expuso subsiguientemente al aire. El examen microscópico del coque demostró que el mismo estaba constituido por glóbulos esféricos huecos y de pequeño tamaño de una sustancia semejante al vidrio. El análisis químico indicó que el coque contenía 8,27% en peso de cenizas y 0,70% en peso de azufre.

#### EJEMPLO IV

##### REFORMACION CON VAPOR DE AGUA Y GASIFICACION DE LA HULLA

Una muestra de hulla procedente de Carbon County, Utah, que contenía cenizas con un contenido elevado de caliza, se analizó y se encontró que contenía 0,60% en peso de azufre. Se pulverizó la hulla hasta que pasó por un tamiz de 297 micras de abertura y se introdujo como alimentación en el reactor a aproximadamente 4,74 kg por hora. Se introdujo simultáneamente en el reactor vapor de agua a una temperatura de 121,1°C y a un caudal de 9,07 kg por hora. El tubo 61 del reactor se mantuvo a 1871,1°C y se protegió mediante una caps protectora de hidrógeno que se hizo pasar a través de la pared porosa a un caudal de 141,5 litros normales/minuto. Se observó que brotaba un vapor blanco y denso por la salida del reactor. No se observó evidencia alguna de que se hubiese producido cantidad alguna de negro de humo o de ningún otro residuo pesado. No se encontró cantidad alguna de ceniza ni otro mate-

rial sólido en la tolva localizada directamente bajo la salida del tubo del reactor, lo que indicaba que la totalidad del residuo sólido contenido en la hulla había sido arrastrada en el producto gaseoso.

5 Los productos sólidos se separaron de la corriente efluente por filtración y el gas remanente se secó antes de ser analizado con un espectrómetro de masas. Los resultados del análisis, despreciando el aire, son como sigue (dándose las concentraciones en porcentajes en moles):

10 Nitrógeno (0,0513); monóxido de carbono (7,5633); sulfuro de hidrógeno (no se observó cantidad alguna); disulfuro de carbono (no se observó cantidad alguna); dióxido de carbono (0,2773); hidrógeno (89,3203); metano (1,5373); otros hidrocarburos, tales como benceno, acetileno, etc. (1,2533).

15

El producto gaseoso de esta reacción es adecuado como combustible. Además, no se observó componente alguno que contuviese azufre en el análisis, aun cuando el espectrómetro de masas era capaz de detectar compuestos de azufre en concentraciones tan bajas como 10 partes por millón. Esto indicaba que prácticamente la totalidad del azufre inicialmente presente en la hulla había sido retenida en las partículas sólidas que se separaron por filtración de la corriente efluente.

20

25

#### EJEMPLO V

#### REFORMACION CON VAPOR DE AGUA Y GASIFICACION DE ESQUISTO

#### BITUMINOSO

30

Una muestra de esquisto bituminoso de Green

River, obtenida de un yacimiento próximo a Rifle, Colorado, se pulverizó hasta hacerla pasar por un tamiz de 149 micras de abertura. La muestra se analizó para determinar los diversos materiales carbonosos presentes en el esquisto bituminosos. Cloruro de metileno a la temperatura ambiente extrajo 0,93% en peso del esquisto. La muestra se analizó ulteriormente por calentamiento de una porción de ella al aire y observación de la pérdida de peso en función de la temperatura. Los resultados de tal análisis ulterior fueron como sigue:

<u>Intervalo de temperatura</u>	<u>Pérdida de peso, %</u>	<u>Observaciones</u>
20º - 500ºC	11,60	Destilación de materias volátiles
500º - 780ºC	2,50	Oxidación de carbono.
780º - 1200ºC	12,00	Descarboxilación de $\text{CaCO}_3$

A partir de estas determinaciones se estimó que el esquisto bituminoso estaba compuesto por 15,5% en peso de materia orgánica y 27,3% en peso de piedra caliza como  $\text{CaCO}_3$ . El 57,7% en peso restante se supuso que era material silíceo.

La muestra pulverizada se introdujo en el reactor a una velocidad de 17,24 kg por hora. Simultáneamente se introdujo como alimentación al reactor vapor de agua a un caudal aproximado de 9,07 kg por hora. El vapor de agua se encontraba a una temperatura de 121,1º C a la entrada del reactor. Se mantuvo el tubo a una temperatura

de 1704,4°C, e hidrógeno, inyectado a través de la pared porosa a un caudal de 141,5 litros normales/minuto, sirvió como gas de protección. Un vapor blanco como el vapor de agua brotó por el extremo de salida del tubo. La temperatura de esta corriente de vapores se encontró que era

5 521,1°C inmediatamente debajo de la salida del reactor.

Se produjo también un material sólido de cenizas que cayó en la tolva situada bajo el tubo de reactor. Las cenizas estaban constituidas principalmente por

10 bolitas de vidrio fundido de diversos colores. Se analizó este material para determinar su contenido en materia carbonosa residual pulverizándolo y realizando el mismo análisis de pérdida de peso en función del calentamiento realizado sobre el esquisto bituminoso original. No se observó

15 pérdida de peso alguna por calentamiento desde 500°C a 780°C, lo que indicaba que nada de la materia orgánica presente en el esquisto original había quedado en el material que constituía las cenizas. Se observó una pérdida de peso del 14% por calentamiento de las cenizas sólidas desde

20 780°C hasta 1200°C, lo que indicaba que la mayor parte del carbonato de calcio presente en la muestra original quedaba en las cenizas y que algo de este carbonato de calcio había sufrido descarboxilación durante la reacción. El tratamiento de las cenizas con HCl 0,1 N dió como resultado

25 el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, lo que indicaba que cualquier cantidad de azufre que hubiese estado presente en la muestra original se encontraba también al menos en parte en las cenizas.

30 El componente gaseoso del efluente del reac-

tor se secó y se analizó a continuación con un espectrómetro de masas. Los resultados expresados en moles por ciento, fueron como sigue: hidrógeno (87,86%); metano (0,74%); acetileno (0,07%); etileno (0,39%); nitrógeno (1,24%); monóxido de carbono (8,70%); hidrocarburos mezclados (0,04%); dióxido de carbono (0,016%); benceno (0,015%); tolueno (0,002%); y sulfuro de hidrógeno (menos de 0,0005%). Este gas es adecuado para uso como combustible pobre en azufre.

#### EJEMPLO VI

#### REFORMACION CON VAPOUR DE AGUA Y GASIFICACION DE FANGOS DE

#### ALCANTARILLAS

Una muestra de fangos de alcantarillado activados, constituida por desechos humanos desecados mezclados con aglutinante de arcilla silíceas y nodulizada a un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm, se analizó y se encontró que tenía la composición siguiente (expresándose las concentraciones en porcentajes en peso): carbono orgánico (33,21%); hidrógeno orgánico (4,38%); nitrógeno orgánico (6,04%); azufre orgánico (0,23%); agua (6,14%); y residuo inorgánico (50%).

Se introdujo el fango en el reactor a un ritmo de 24,49 kg por hora. Se añadieron un total 11,34 kg. Se introdujo simultáneamente en el reactor vapor de agua a 121,1°C, a un caudal de 24,95 kg por hora, que era aproximadamente el doble de la cantidad estequiométrica para la reacción del gas de agua. Se inyectó hidrógeno a través de la pared porosa a un caudal de 141,5 litros normales/mi-

nuto. La temperatura del reactor se mantuvo en 2065,6°C.

Los productos de la reacción consistían en una niebla blanca y densa, y un residuo sólido. El residuo, que se recogió en un colector situado bajo el tubo del reactor, pesaba 6,80 kg y correspondía al 60% en peso de los fangos activados. El residuo tenía la composición siguiente (expresándose las concentraciones en porcentajes en peso); carbono orgánico (12,88%); hidrógeno orgánico (1,69%); nitrógeno orgánico (2,34%); azufre orgánico (0,37%); agua (trazas), y residuo inorgánico (83%).

Una porción del efluente de vapores procedentes del reactor se condensó en un colector de nitrógeno líquido. La muestra recogida en el colector se llevó a la temperatura ambiente y se encontró que tenía componentes líquidos y gaseosos. El punto de ebullición del líquido era 100°C, lo que indicaba que era agua. El componente gaseoso, que era adecuado para uso como combustible pobre en azufre, se analizó con un espectrómetro de masas y un cromatógrafo de gases, encontrándose que tenía la composición siguiente (expresándose las concentraciones en porcentaje en moles); hidrógeno (60,933%); amoníaco (0,0005%); metano (1,320%); agua (0,083%); acetileno (0,463%); etileno (0,304%); etano (0,102%); cianuro de hidrógeno (0,281%); nitrógeno (0,990%); monóxido de carbono (34,122%); oxígeno (0,0005%); argón (0,0078%); buteno (0,175%); butano (0,026%); dióxido de carbono (0,996%); benceno (0,100%); tolueno (0,019%); sulfuro de hidrógeno (0,0005%); y dicianógeno (0,008%).

EJEMPLO VIIPIROLISIS PARCIAL DE GASOIL

Para demostrar el uso del reactor de pared fluida en la pirólisis parcial de destilados de petróleo, se pirolizó parcialmente un producto base para lubricantes ligeros o "gasoil". Este destilado de petróleo particular se caracterizaba por el siguiente análisis de destilación:

10	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>% Destilado</u>
	78,9	0
	200,0	10
	220,0	20
	230,0	30
15	250,0	40
	270,0	50
	277,8	60
	277,8	70
	280,0	80
20	280,0	90

El gasoil se introdujo en el tubo del reactor en forma de una niebla por atomización del mismo a través de una boquilla de nebulización. Se empleó hidrógeno como gas de atomización, así como para formar la pared fluida. Adicionalmente, se introdujo hidrógeno en el extremo de entrada del tubo del reactor a través de una entrada de gas de barrido para arrastrar la niebla de gasoil a lo largo del tubo.

30 El tubo del reactor se calentó inicialmente a

1871,1<sup>o</sup>C, introduciéndose aproximadamente 141,5 litros normales/minuto de hidrógeno en la cámara de sobrepresión para formar la pared fluida, e introduciéndose aproximadamente 141,5 litros normales/minuto de hidrógeno por la entrada del gas de barrido. El gasoil se introdujo después en el tubo del reactor a aproximadamente 0,95 litros por minuto, utilizando aproximadamente 141,5 litros normales/minuto de hidrógeno para el gas de atomización. La temperatura de la corriente efluente inmediatamente debajo de la salida del reactor se ajustó a aproximadamente 438<sup>o</sup>C, rebajando la temperatura del tubo del reactor a 1426,7<sup>o</sup>C. Antes de que se tomaran las muestras, se dejó tiempo para que se estabilizase el reactor en estas condiciones de funcionamiento.

Las muestras de la corriente efluente se recogieron por tres métodos, a saber (1) haciendo pasar una porción de la corriente efluente a través de un colector con nitrógeno líquido y recogiendo una muestra por congelación de la misma; (2) recogiendo muestras gaseosas de la corriente en una posición situada aguas abajo del colector de nitrógeno líquido; y (3) haciendo pasar una porción de la corriente a través de un condensador refrigerado con agua y recogiendo una fracción líquida. Se dejó que el material recogido en el colector de nitrógeno líquido se calentase a aproximadamente 10<sup>o</sup>C, y se recogieron después muestras de las fases líquida y vapor de este material a esta temperatura.

El líquido recogido en el condensador enfriado por agua se caracterizaba por el análisis de destilación siguiente:

	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>% Destilado</u>
	125°	0
	255°	10
	283,9°	19
	310°	29
5	325°	38
	326,1°	48
	342,2°	58
	352,2°	67
	366,1°	77
10	372,2°	87
	390,0°	95

La muestra en fase líquida recogida en el colector de nitrógeno líquido se secó para separar el agua, y se analizó después, encontrándose que contenía xileno, estireno, tolueno, benceno, pentano, pentadieno, ciclopentadieno, buteno, butadieno, propileno, metil-acetileno, metil-naftaleno, naftaleno, e hidrocarburos de peso molecular superior. El componente gaseoso del material recogido en el colector de nitrógeno líquido se secó y se analizó con un espectrómetro de masas y un cromatógrafo de gases. Después de efectuar correcciones por la presencia de aire, se encontró que dos muestras de este componente gaseoso tenían la composición media siguiente (expresándose las concentraciones en porcentajes en moles): hidrógeno (88,23%); metano (4,62%); etileno (3,09%); propileno (1,22%); acetileno (0,55%); etano (0,41%); buteno (0,36%); benceno (0,35%); butadieno (0,31%); dióxido de carbono (0,14%); pentadieno (0,13%); penteno (0,13%); propeno (0,12%); monóxido de carbono (0,12%); ciclopentadieno

(0,10%); metil-pentadieno (0,06%); ciclohexano (0,03%); butano (0,03%); metil-acetileno (0,02%); y tolueno (0,02%).

5

EJEMPLO VIIIREFORMACION PARCIAL CON VAPOR DE AGUA DE GASOIL

10

Un gasoil idéntico al utilizado en el Ejemplo VII se reformó parcialmente con vapor de agua en el reactor de pared fluida en dos operaciones sustancialmente idénticas. En cada una de estas operaciones, el gasoil se introdujo en el reactor en forma de una niebla por atomización del mismo en una boquilla de nebulización. Se empleó hidrógeno como capa de fluido de protección, como

15 gas de barrido, y como gas de atomización a un caudal de aproximadamente 141,5 litros normales/minuto para cada finalidad.

15

20

En ambas operaciones, el tubo del reactor se calentó inicialmente a 1815,6°C, introduciéndose hidrógeno en la entrada de gas de barrido y en la cámara de sobrepresión a aproximadamente los caudales a utilizar en la operación. Se introdujo después en el reactor el gasoil a aproximadamente 0,95 litros por minuto junto con vapor de agua a aproximadamente 1,81 kg por minuto, lo

25 que correspondía a una proporción molar de carbono a vapor de agua de aproximadamente 1,0:1,6. Bajo la carga térmica del gasoil y el vapor de agua, la temperatura del reactor descendió a 1593,3°C. La temperatura de la corriente efluente inmediatamente debajo de la salida era

30 aproximadamente 454°C. Se recogieron muestras y se trata-

25

30

ron de la misma manera que en el Ejemplo VII.

El líquido recogido en el condensador enfriado con agua en la primera operación se caracterizaba por el análisis de destilación siguiente:

5

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>% Destilado</u>
250°	0
305°	10
325°	20
10 335°	30
335°	40
343,9°	50
356,1°	60
362,2°	70
15 362,2°	80
380,0°	90

20

En la segunda operación, una muestra del componente líquido recogida en el colector de nitrógeno líquido se calentó a 10°C, se secó a continuación para eliminar el agua, y luego se analizó cualitativamente. Se encontró que la muestra resultante contenía tolueno, benceno, penteno, pentadieno, ciclopentadieno, buteno, butadieno, naftaleno, xileno, estireno, e hidrocarburos de peso molecular superior. La porción de la muestra original procedente del colector de nitrógeno líquido que era volátil a 10°C, se secó y se analizó con un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas, encontrándose que tenía la composición siguiente después de corregir por la presencia de aire (expresándose las concentraciones en porcentajes en moles):

25

30

etileno (36,85%); propileno (23,22%); acetileno (8,56%);  
etano (7,99%); hidrógeno (4,41%); buteno (4,41%); buta-  
dieno (3,50%); propano (2,47%); metano (2,10%); metil-ace-  
tileno (1,98%); benceno (1,56%); pentadieno (0,62%); pen-  
tano (0,62%); ciclopentadieno (0,49%); dióxido de carbono  
(0,37%); butano (0,25%); metil-pentadieno (0,25%); ciclo-  
hexano (0,13%); y tolueno (0,04%).

#### EJEMPLO IX

##### DISOCIACION TERMICA DEL SERRIN DE MADERA

Serrín de madera, un subproducto típico que  
contiene lignins, se disoció térmicamente en el tubo 51  
del reactor a una temperatura de 1871,1°C, mientras que se  
hizo pasar hidrógeno a través de la pared porosa del tubo  
a un caudal de 141,5 litros normales/minuto. Se introdujo  
el serrín de madera como alimentación en el reactor a una  
velocidad de aproximadamente 22,68 kg por hora. Los pro-  
ductos de la pirólisis estaban constituidos por negro de  
humo finamente dividido similar al producido por la disocia-  
ción de metano, productos gaseosos procedentes de la diso-  
cisión de los compuestos volátiles, y un carbón residual  
de textura porosa en el que la estructura fibrosa de la ma-  
dera original estaba esencialmente intacta.

#### EJEMPLO X

##### ABRASIVOS DE CARBURO DE SILICIO A PARTIR DE SILICE

Arena de sílice, que tenía una distribución  
de tamaños de partícula comprendida dentro del intervalo

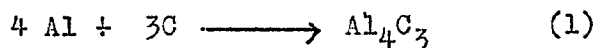
de 297 a 149 micras, se introdujo en el tubo 6l del reactor a través de la entrada 12l a un ritmo de 4,54 kg por hora. Se añadió simultáneamente metano al tubo del reactor a través de la entrada 9l a un caudal de 28,3 litros normales/minuto. La temperatura del tubo del reactor se mantuvo a 1871,1°C. Se inyectó nitrógeno en el tubo del reactor a través de la pared porosa a un caudal de 141,5 litros normales/minuto para formar la pared fluida. Un material en polvo cayó del tubo del reactor y se recogió en una tolva situada bajo el mismo.

El producto en polvo era suficientemente abrasivo para rayar fácilmente el vidrio, lo que indicaba que aquél contenía carburo de silicio. Un examen microscópico del polvo realizado después, demostró que estaba constituido por esferas de dióxido de silicio recubiertas con un revestimiento compuesto de carbono amorfo y laminillas delgadas de carburo de silicio cristalino.

#### EJEMPLO XI

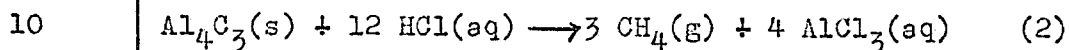
#### PRODUCCION DE CARBURO DE ALUMINIO

Se preparó una mezcla estequiométrica de polvo de aluminio y carbono elemental para la reacción anticipada:



Se introdujo esta mezcla en el reactor a una velocidad de aproximadamente 4,54 kg por hora. El tubo 6l del reactor se mantuvo a 1871,1°C, y se hizo pasar hidrógeno a través

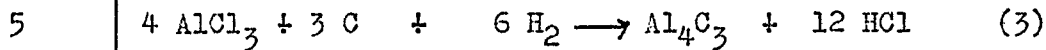
de la pared porosa del tubo del reactor a un caudal de 141,5 litros normales/minuto. La reacción produjo un material amorfo de color gris pardo, que se recogió en un colector situado bajo el tubo del reactor. Una muestra del producto gris pardo se mezcló con HCl 0,1 N. Se desprendió un gas que ardía con la llama amarilla característica del metano, lo que indicaba que se había producido la reacción siguiente entre el producto y el ácido clorhídrico:



La muestra se disolvió por completo en el ácido clorhídrico, produciéndose una solución clara. Como el carbono elemental utilizado como materia de partida es insoluble en HCl 0,1 N, esto indicaba que el aluminio y el carbono habían reaccionado cuantitativamente en el reactor de pared fluida para formar carburo de aluminio.

Para comprobar la factibilidad de la producción de carburo de aluminio en el reactor de pared fluida a partir de cloruro de aluminio y carbono, se puso  $\text{AlCl}_3$  anhidro en un crisol de carbono y se calentó hasta que sublimó aquél. El vapor de cloruro de aluminio se mezcló en una corriente de hidrógeno, y la corriente resultante se hizo pasar luego sobre un lecho de negro de humo. Se enfocó una lámpara de imagen de arco sobre la superficie del lecho de carbono y se calentó un área del lecho a  $998,9^\circ\text{C}$ , temperatura que se midió con un pirómetro óptico. Se formaron pequeños cristales de color anaranjado inmediatamente aguas abajo de la zona calentada, lo que indicaba que el cloruro de aluminio había reaccionado con

carbono e hidrógeno para producir carburo de aluminio y cloruro de hidrógeno de acuerdo con la reacción siguiente:



Cuando los cristales de color anaranjado se añadieron a HCl 0,1 N, se disolvieron aquéllos y se desprendió un gas que ardió con la llama amarilla característica del metano.

Dado que este procedimiento simulaba lo que podía suceder en el reactor de pared fluida por reacción del cloruro de aluminio con carbono e hidrógeno (producidos por disociación térmica de un hidrocarburo gaseoso o líquido), esto sugiere un nuevo enfoque para la fabricación de metano por (1) reacción de cloruro de aluminio con un material hidrocarbonoso poco costoso para formar carburo de aluminio y cloruro de hidrógeno, y (2) enfriamiento brusco del producto de la reacción en agua de tal modo que el ácido clorhídrico acuoso resultante hidrolice el carburo de aluminio para producir metano y cloruro de aluminio que, a su vez, puede recircularse al procedimiento.

#### EJEMPLO XII

##### REDUCCION DEL OXIDO FERRICO CON HIDROGENO

Para demostrar la utilidad del reactor de pared fluida para la reducción de menas metálicas, se introdujo óxido férrico puro (pasado por un tamiz de 149 micras

de abertura) como alimentación al reactor a un ritmo de 15,92 kg por hora al mismo tiempo que se hacía pasar hidrógeno a través de la pared porosa a un caudal de 141,5 litros normales/minuto. El hidrógeno servía, por lo tanto, para formar la pared fluida y como agente reductor del óxido de hierro. El tubo del reactor se mantuvo a una temperatura de 1871,1°C, medida por enfoque de un pirómetro óptico sobre la pared interior incandescente del tubo. Se encontró que la temperatura de las sustancias reaccionantes en el tubo del reactor era de 1510°C, medida con el pirómetro óptico. Se produjo un polvo gris que se recogió en la tolva situada bajo el tubo del reactor. La temperatura de la corriente efluente inmediatamente debajo de la salida del reactor se encontró que era de 315,6°C.

El producto era polvo de hierro puro, que tendía a ser pirofórico a temperaturas de aproximadamente 149°C recientemente preparado. Por observación del polvo con un microscopio se encontró que el mismo estaba constituido por partículas esféricas pequeñas, lo que indicaba que el hierro se había encontrado en estado de fusión durante su paso a través del tubo del reactor.

#### EJEMPLO XIII

#### DISOCIACION TERMICA DE SULFURO DE HIDROGENO Y METANO

Utilizando el reactor de pared fluida, se hizo reaccionar sulfuro de hidrógeno con el carbono formado in situ por la disociación térmica de metano, formándose así disulfuro de carbono e hidrógeno. Se llevaron a cabo operaciones a dos temperaturas diferentes, a saber, a 1635°C

y a 1760°C. En ambos casos, las temperaturas se determinaron por enfoque de un pirómetro óptico sobre las sustancias reaccionantes incandescentes contenidas en el tubo del reactor, siendo las partículas de carbono procedentes de la disociación del metano los principales constituyentes incandescentes de la mezcla de reacción. Se hizo pasar hidrógeno a través de la pared porosa del tubo del reactor a un caudal de 141,5 litros normales/minuto para servir como gas de protección. Se mezclaron sulfuro de hidrógeno a un caudal de 9,06 litros normales/minuto y metano a un caudal de 28,3 litros normales/minuto, y se introdujeron en el tubo del reactor. La mezcla de gases se encontraba a la temperatura ambiente al entrar en el tubo del reactor. Se añadió un blanco constituido por negro de humo para iniciar la reacción, aun cuando una vez que se inició la reacción, ésta se bastaba a sí misma y ya no era necesario más negro de humo.

Muestras del componente gaseoso de los productos resultantes de las dos operaciones se analizaron con un espectrómetro de masas. Los resultados de los análisis se dan en la tabla siguiente, expresándose las concentraciones en porcentajes en moles:

	<u>Compuesto</u>	<u>Temperatura de Reacción</u>	
		<u>1635°C</u>	<u>1760°C</u>
	Hidrógeno	83,974	88,560
	Metano	11,379	6,230
5	Acetileno	1,681	2,281
	Etileno	1,397	1,519
	Sulfuro de hidrógeno	1,021	0,813
	Dióxido de carbono	0,296	0,160
	Disulfuro de carbono	0,216	0,403
10	Benceno	0,036	0,034

Aunque todos y cada uno de los ejemplos que  
 anteceden se llevaron a cabo en el reactor de pared  
 fluida que se muestra en las Figs. 2A-2B de la patente  
 principal Nº 441.517, pueden lograrse resultados mejores  
 todavía utilizando el reactor de pared fluida de las Figs.  
 1A-1D de la presente solicitud, con modificaciones adecua-  
 das (en caso necesario) para la manipulación de materiales  
 de alimentación sólidos. El uso de sistemas de control va-  
 riable del procedimiento debe permitir que se alcancen y  
 se mantengan exactamente las condiciones de funcionamiento  
 óptimas. Si tales sistemas de control incorporan un ordena-  
 dor digital, la búsqueda de las condiciones óptimas de fun-  
 cionamiento puede realizarse automáticamente.

## REIVINDICACIONES

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

5  
10  
15  
20  
25

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un sistema de control del producto de reacción de un reactor de pared fluida para temperatura elevada, que comprende: (i) medios para extraer muestras del producto de la reacción que sale del reactor; (ii) un analizador del producto de la reacción que incluye una entrada de muestra y una salida de señal, comparando el analizador la composición química del producto de la reacción con una composición pre-seleccionada y generando una señal eléctrica a su salida que corresponde a las desviaciones en la composición química de las muestras que se analizan; y (iii) un controlador de la temperatura del reactor que incluye una entrada de señal de control conectada a la salida de la señal del analizador y una salida de energía para el calentador conectada a los medios eléctricos para calentar el tubo del reactor, variándose la temperatura del tubo del reactor en respuesta a los cambios en la señal del analizador para reducir las desviaciones.

2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales el analizador del producto de la reacción comprende un cromatógrafo de gases conectado a un ordenador digital.

3ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales los medios para extraer

30

muestras comprenden medios para transferir muestras a la entrada de muestra del analizador del producto de la reacción a intervalos de tiempo preseleccionados.

5 4<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, según los cuales el controlador de la temperatura del reactor incluye un circuito SCR conectado en serie con una línea de energía trifásica.

10 5<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos introducidos en un sistema de control del producto de reacción de un reactor de pared fluida para temperatura elevada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de setenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19. NOV. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,

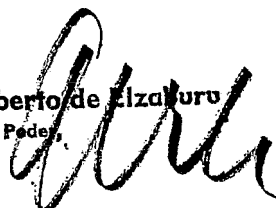
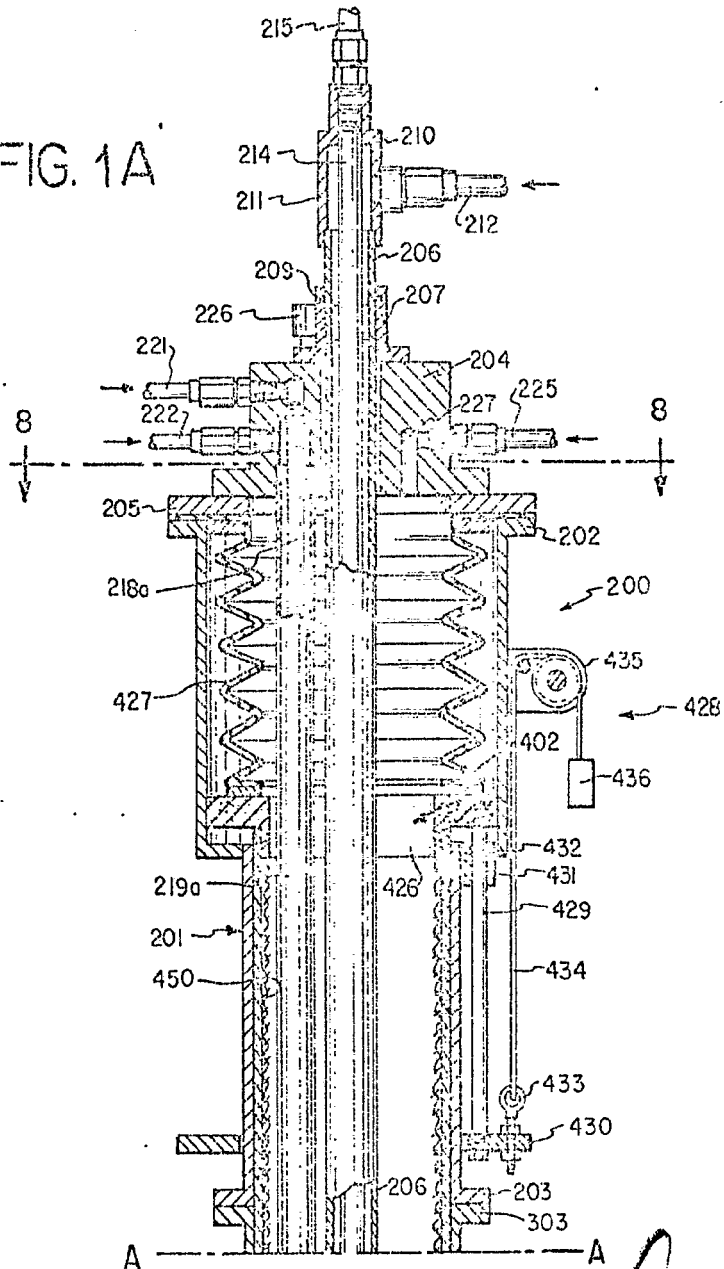
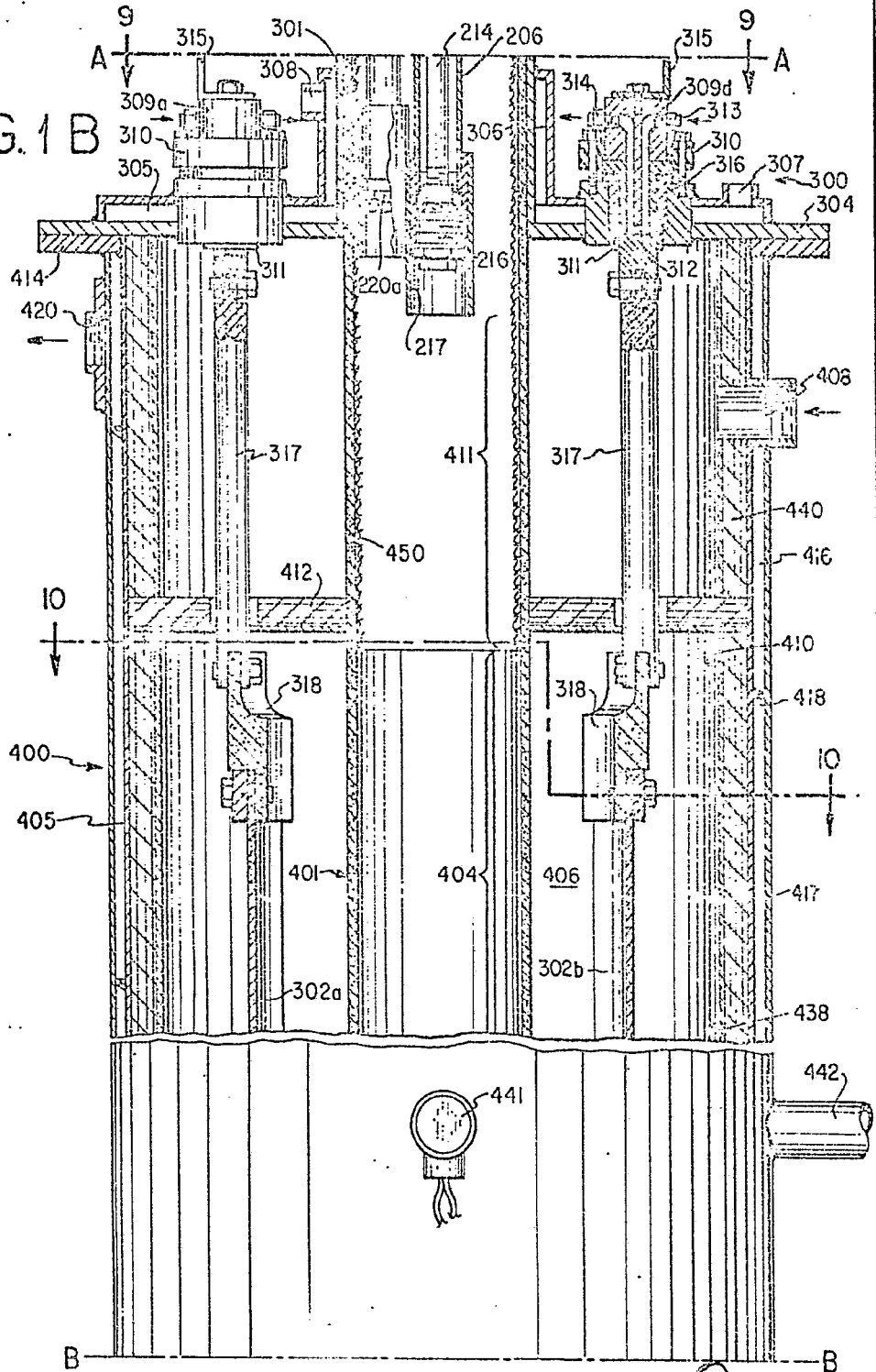


FIG. 1A



Alberto de Elzabera  
Ponteder, *Alto*

FIG. 1 B



Alberto de Eleazar  
Per Feder.

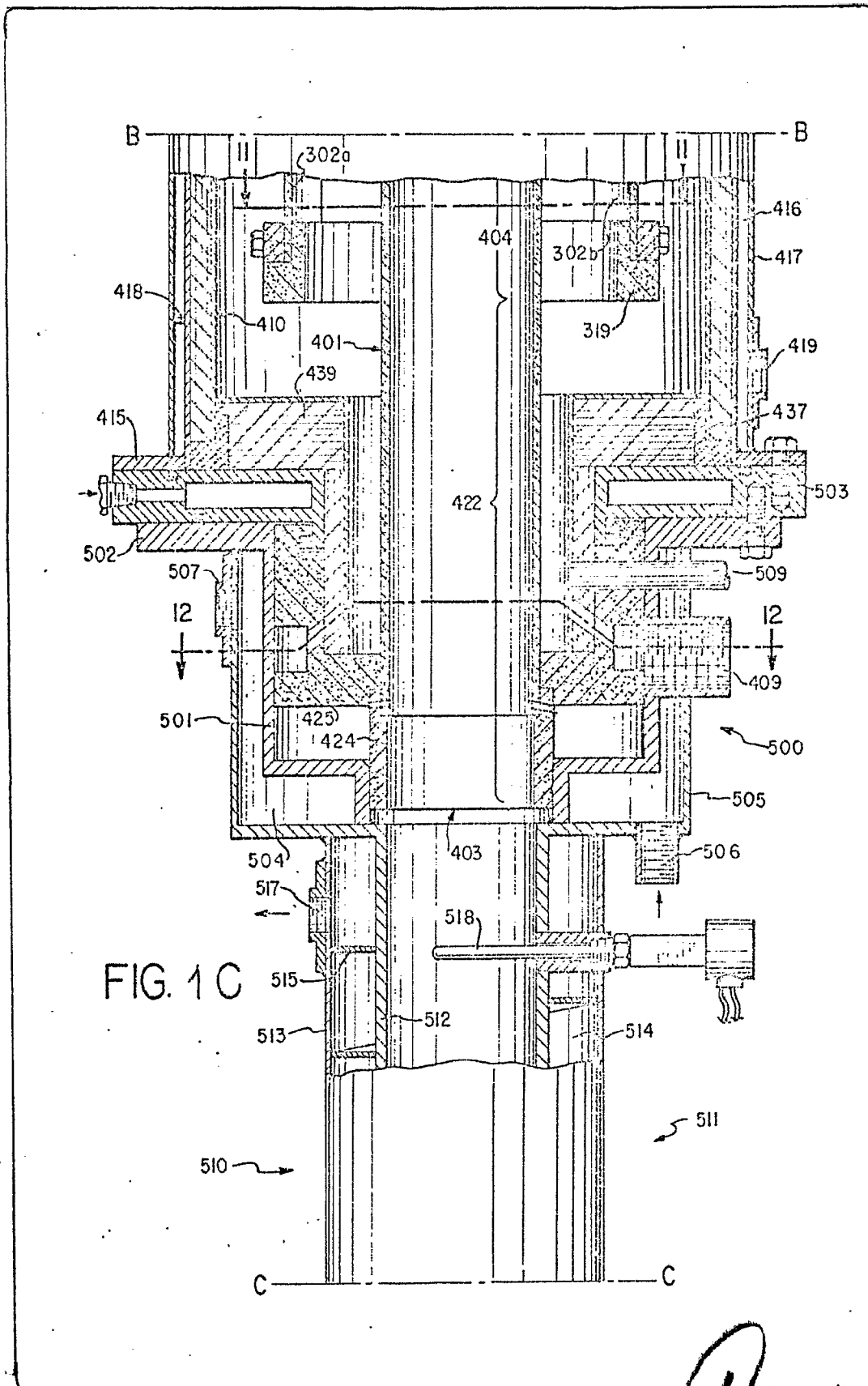
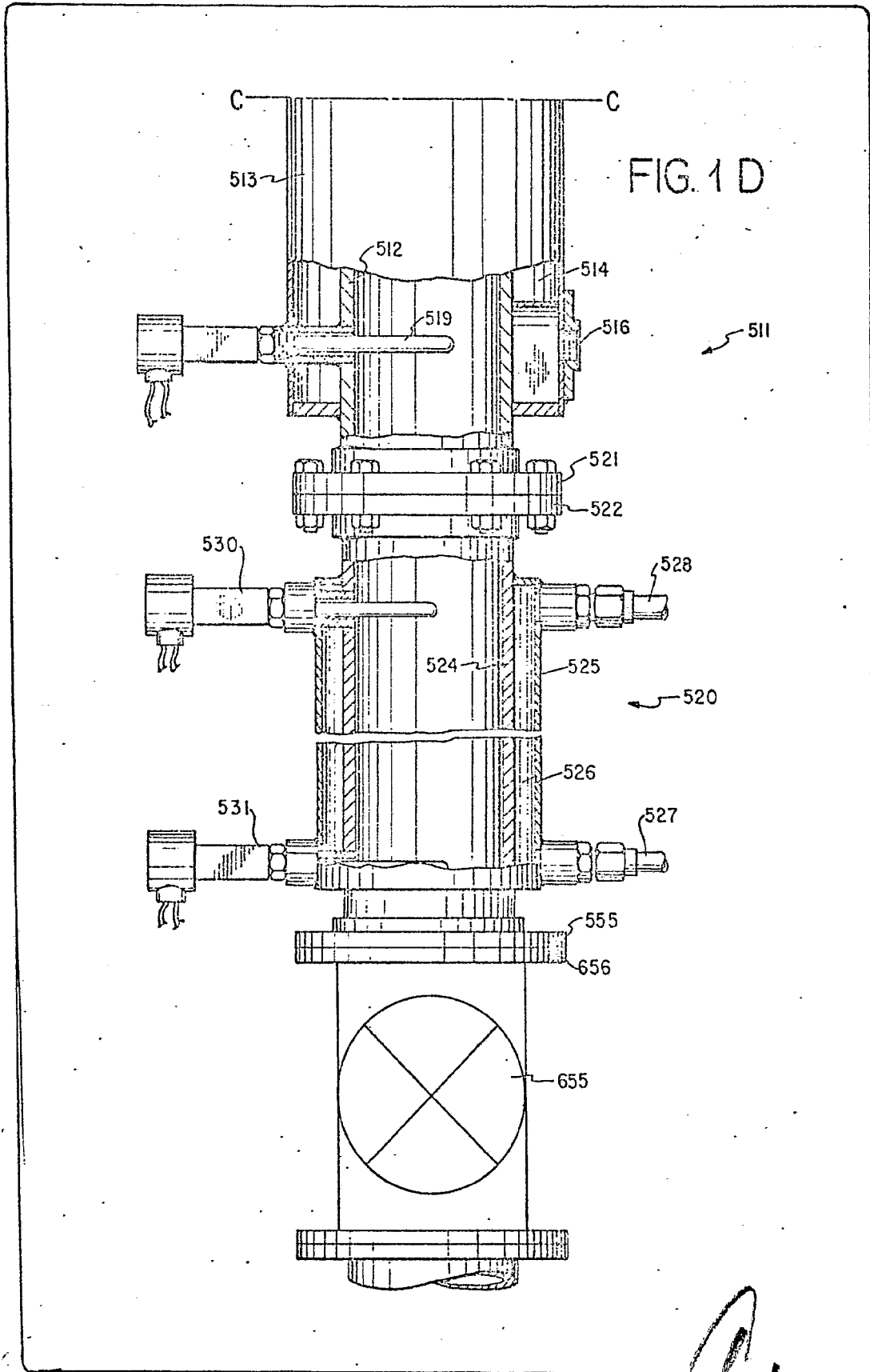


FIG. 1 C

*Handwritten signature or initials*



Alberto de Encarnación  
Por Poder,

FIG. 6

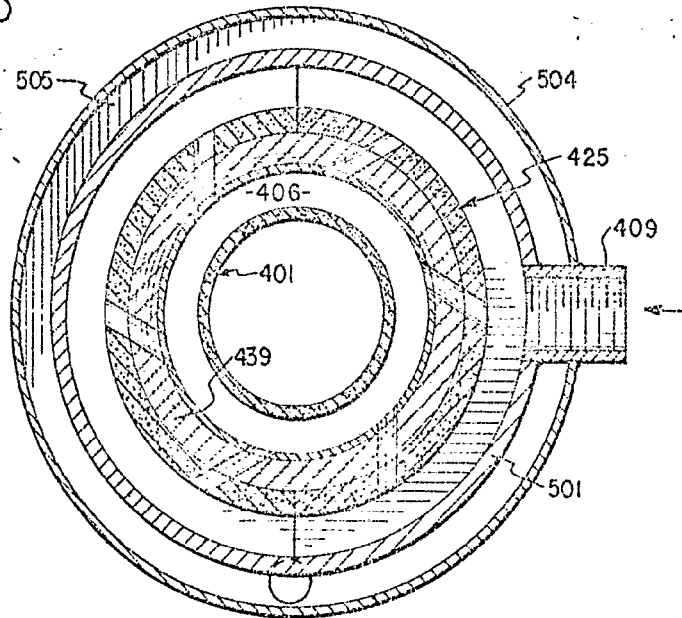
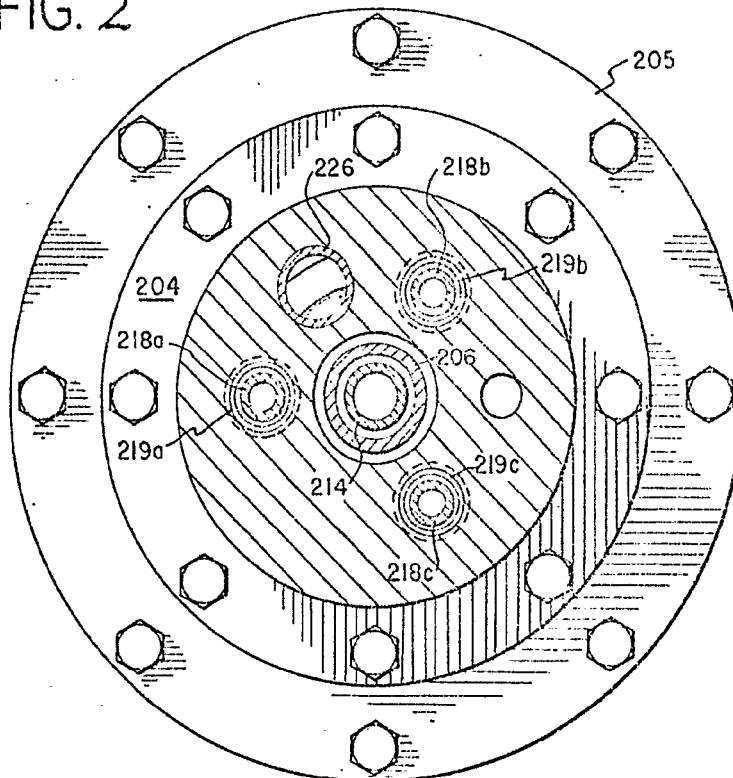
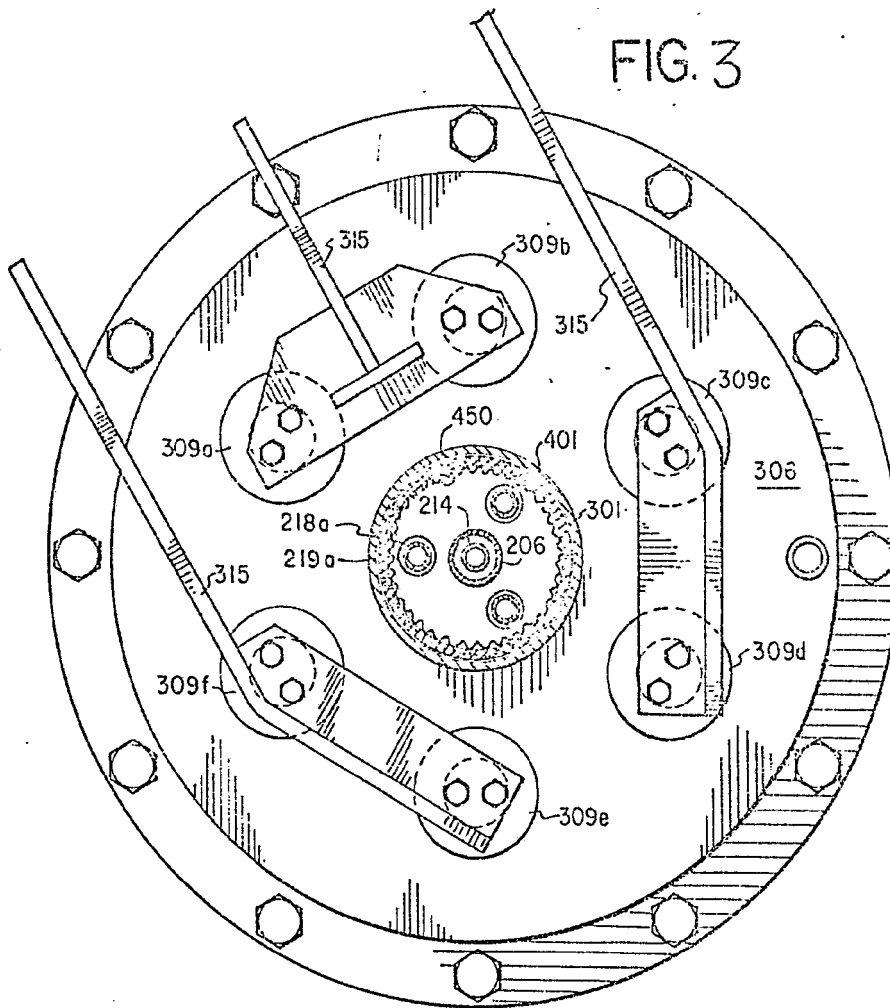


FIG. 2



Alberto  
For Feder

FIG. 3



Alberto de...  
Per...  
*AM*

FIG. 4

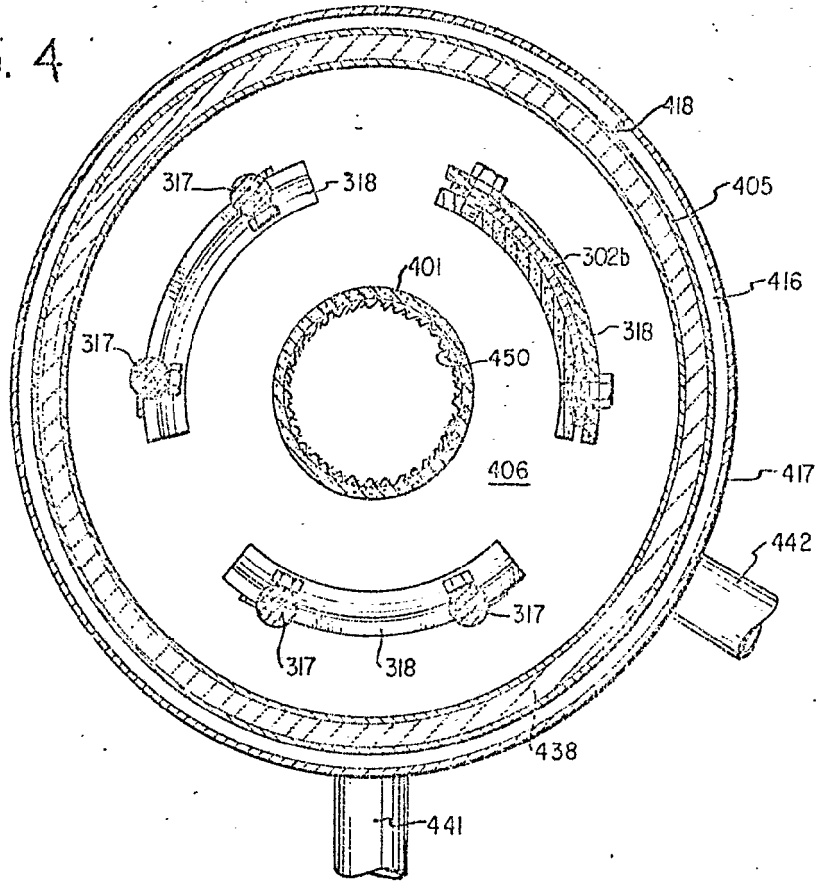
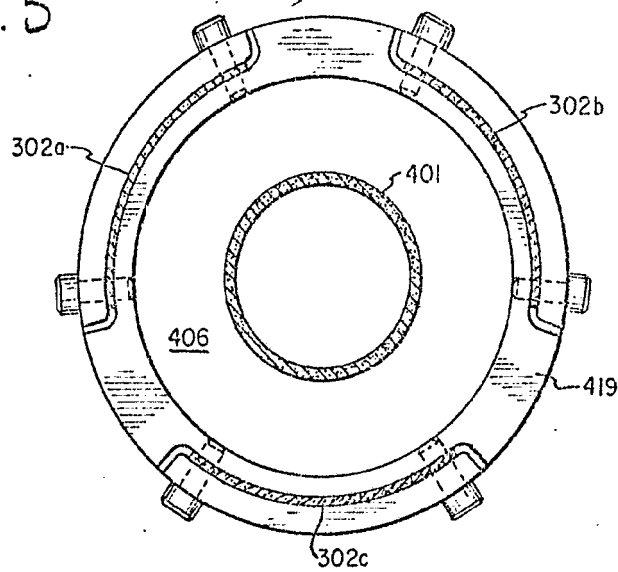
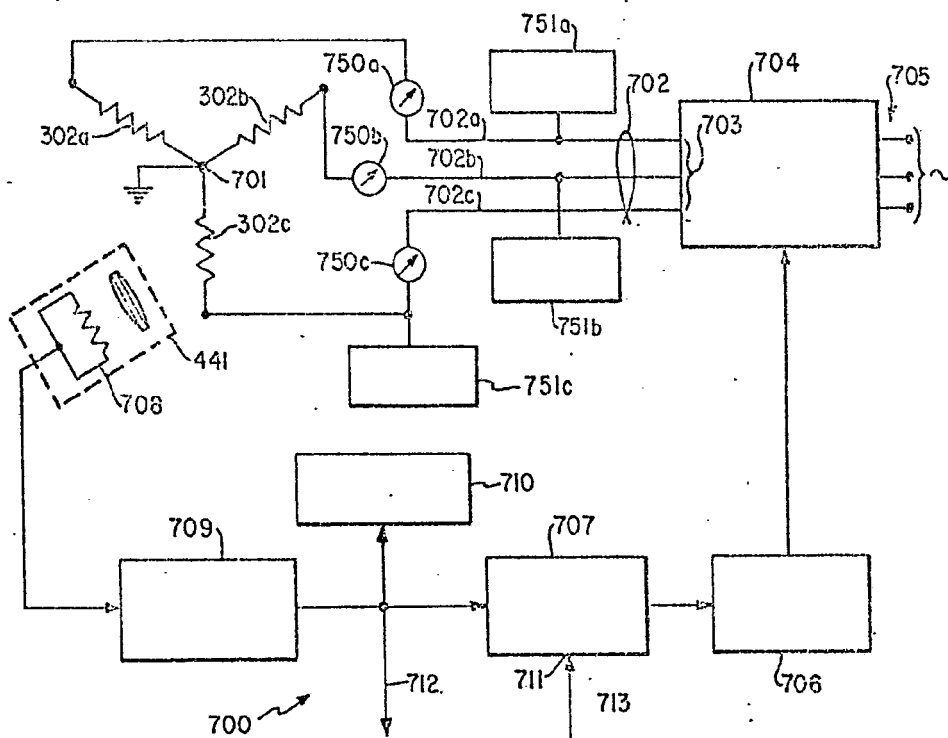


FIG. 5



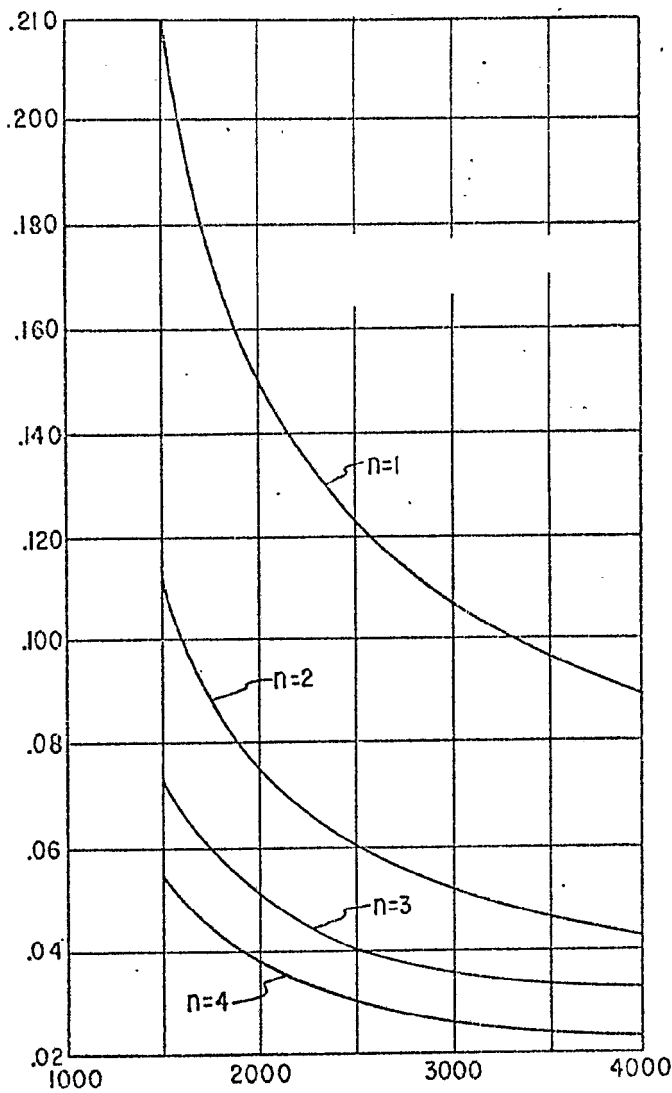
*Handwritten signature or initials*

FIG. 7

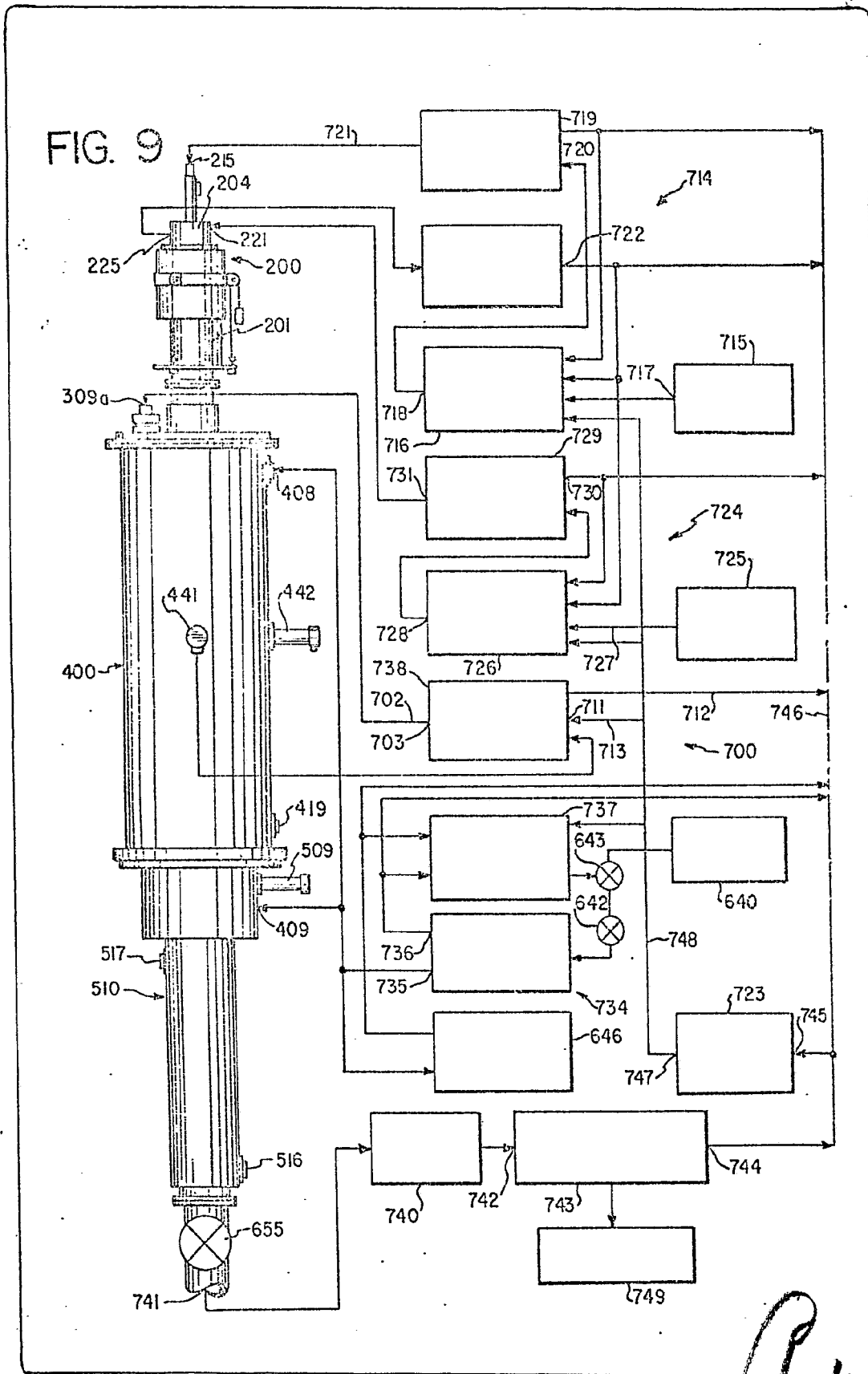


Alberto de  
Por Poder

FIG. 8



Alberto de Encarnación  
Per Eder,



Albert E. ...  
Don ...  
*Albert E. ...*