

203315



3 1 JUL 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE
(AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES) entidad francesa,
establecida en 8 rue Cognacq Jay, Paris, Francia,
por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
HIDROGENO POR REDUCCION CATALITICA DEL VA-
POR DE AGUA POR MEDIO DE HIDROCARBUROS ".-

Cuando se procede a la oxidación de los hidrocar-
buros por el vapor de agua, conforme una reacción cataliti-
ca endotermica:

$$C_n H_m + p H_2O = a CO_2 + (n - a) CO + (\frac{m}{2} + p) H_2 - p \text{ calorías}$$

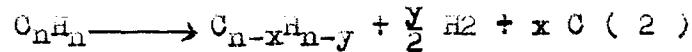
(1) se ha reconocido que existe una zona critica com-
prendida entre las temperaturas t_1 y t_2 , siendo t_1 el um-



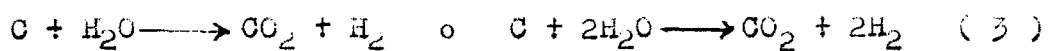
- 3M

203315

bral de pirolisis de los hidrocarburos con deposito de carbono libre, según una reacción tal como:



mientras que t_2 , superior a t_I , es la temperatura en virtud de la cual la velocidad de oxidación del carbono, conforme:



resulta mayor que la velocidad de formación del carbono libre según la ecuación (2).-

En esta zona critica, como el carbono puede formarse más rápidamente de lo que se oxida, puede producirse un deposito de carbono, provocando múltiples inconvenientes: obstrucción de la circulación del gas, revestimiento y axfisia del estalizador, desagregación del soporte, etc.-

Ha sido ya propuesto, para suprimir tal inconveniente, que se caliente previamente el hidrocarburo o la mezcla que lo contiene hasta una temperatura de t_I pero inferior a ella y que se introduzca rápidamente este gas primario en un flujo oxidante de vapor de agua (flujo secundario) previamente conducido a una temperatura suficientemente elevada para que la temperatura del conjunto sea inmediatamente después de la mezcla, por lo menos igual a t_2 .-

Pero cuando deben ser oxidados por este medio hidrocarburos poco volátiles (gasoil, gas combustible) resulta generalmente obligado el vaporizarlos (y arrastrarlos) mediante una importante cantidad de vapor de agua, formando así un flujo primario de importante masa calorífica, cuya temperatura debe ser mantenida inferior al umbral t_I ; del mismo modo,

203315



cuando se trata de carburos de grande fragilidad térmica, resulta frecuentemente obligado el diluirlos con vapor de agua. El incremento de la masa calorífica de este flujo primario, tiene por consecuencia la necesidad de aumentar la del flujo secundario o (y) el elevar muy fuertemente la temperatura de este; la extremadamente elevada temperatura que necesitaría ser obtenida no puede ser alcanzada por medios simples; el crecimiento del volumen del flujo secundario, (vapor de agua, eventualmente cargado de aire, de oxígeno o de CO_2) se traduce por un gasto suplementario de vapor de agua difícilmente recuperable, por un incremento importante de las superficies de intercambio térmico, a temperatura elevada, así como por otros diversos inconvenientes tales como el desplazamiento del equilibrio y acrecentamiento de la proporción de CO_2 en el gas obtenido finalmente, acrecentamiento de la masa en circulación, de la pérdida de presión a través del estabilizador, etc.-

La presente invención tiene por objeto eliminar los inconvenientes del procedimiento anteriormente citado, aunque conservando sus ventajas, así como el reducir a una proporción debil la masa de flujo secundario que se pone en circulación. Para este efecto, consiste esencialmente en seccionar flujo primario en múltiples fracciones que se introducen por separado en múltiples puntos del recorrido, seguidas por el gas en vía de transformación al contacto del estabilizador calentado desde el exterior. En cada punto de introducción la fracción primaria introducida se mezcla rápida

203315-



y enteramente con la totalidad de la mezcla reaccionante en circulación.-

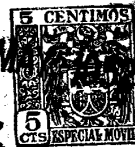
La calefacción exterior del estalizador debe ser suficiente para que el calor suministrado al flujo general en reacción sobre el recorrido comprendido entre dos puntos sucesivos de introducción de la mezcla primaria:

10 1º: conduzca bruscamente la temperatura de la fracción de la mezcla primaria recientemente introducida desde un valor inferior a t_1 hasta un valor superior a t_2 .-

2º: compense el caracter endotermico de la reacción.

15 3º: mantenga las mezclas que se hallan en el curso de la reacción entre los puntos sucesivos a una temperatura superior a t_2 y tal que a pesar de la adición de la fracción siguiente de la mezcla primaria que se encuentra a una temperatura inferior a t_1 , la temperatura del conjunto permanezca en todos los casos, superior a t_2 .-

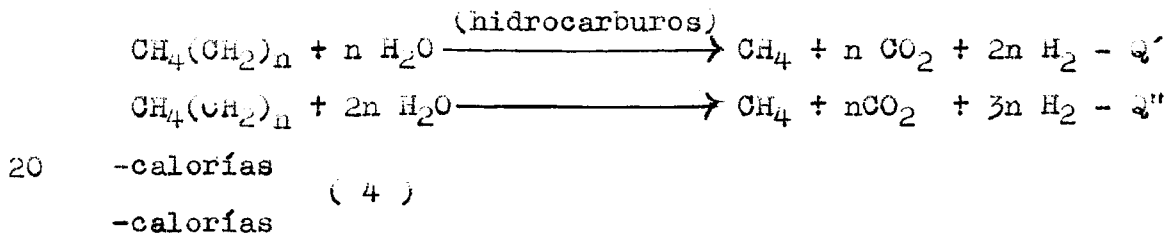
En cualquier otra parte, el flujo secundario introducido al comienzo de la reacción se hallará a una temperatura T_2 superior a t_2 y en cantidad suficiente para que la primaria fracción del fluido primario introducido a una temperatura inferior a t_1 resulte bruscamente conducido por esta adición, por mezcla y braceaje con este flujo secundario a una temperatura superior a t_2 . Como esta adición de fluido primario puede ser relativamente debil, la cantidad de fluido secundario utilizado podrá, ello también, ser relativamente debil, tanto más cuanto su temperatura T_2 resulte más elevada. A continuación, a medida que la reacción progrese por



203315

nuevas adiciones de fluido primario a la temperatura de conjunto del fluido en reaccion sera mantenida siempre superior a t₂, como anteriormente se ha indicado ya.-

5 Resulta de las precedentes consideraciones, que existe interes en guarnecer el tubo de reaccion, sobre una altura por lo menos igual a h en la zona de introduccion de la mezcla primaria, con un estalizador cuyo umbral de actividad no resulte demasiado francamente inferior a la temperatura t₂, de modo que el caracter endotermico de la reaccion no rebaje la temperatura del gas por debajo de la temperatura critica. 10 Ademàs, seràn empleados con preferencia, estalizadores que no determinen, en las proximidades de la temperatura t₂, una deshidrogenacion llevada hasta la produccion del carbono libre, sino solamente una escision de las moleculas pesadas en grupos CH y CH₂ (muy atacables por el vapor de 15 agua) y en CH₄ conformar tales reacciones como:

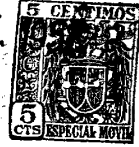


25 Ha sido comprobado, conforme esta invencion, que tales catalizadores podian ser constituidos ventajosamente por zirconio asociado con magnesia llevados sobre un soporte refractario que puede ser hecho a base de zirconio y de aluminio.-

Como estos catalizadores no contienen cantidades

- 3 MAY.

203315



importantes de metales -en particular no contienen metales de la familia del níquel- no poseen poder deshidrogenante, dejan subsistir en la mezcla gaseosa a t₂ grados una proporción importante de CH₄, de tal suerte que el conjunto de las reacciones (4) resulta mucho menos endotermico que la reacción (1) lo que permite reducir la cantidad de calor que se necesita transmitir al fluido durante su trayecto sobre la altura h, por lo que, en consecuencia, esta altura misma puede también ser reducida.-

Además, gracias a su afinidad con relación al H₂O y CO₂, estos catalizadores activan energicamente las reacciones: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ y $C + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, mientras que, por al contrario, no ejercen acción señalada sobre la transformación : $2 CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ (5) .

Cuando se desea obtener un gas muy empobrecido en CH₄, se hará que esta primera capa de catalizador de aligeramiento molecular, a partir de un punto situado en aval de la última introducción elemental de la mezcla primaria, sea seguida por una capa de un catalizador de alta reactividad y de bajo umbral termico -que podrá contener una fuerte proporción de níquel- asociado a un soporte refractario, posiblemente a base de zirconio, de aluminio o de magnesio o de una mezcla de estos cuerpos. En efecto, apartir del momento en que los hidrocarburos pesados han sido sustituidos por moléculas más sencillas, menos frágiles, las posibilidades de formación del carbono libre son muy reducidas y resulta posible la utilización de catalizadores activos de deshidroge-

203315

= 3 MAY



nación que trabajen a una temperatura más baja.-

Otros objetivos y características de la presente invención irán apareciendo en el curso de la siguiente descripción, referente al adjunto dibujo, que representa esquemáticamente, a título no limitativo, un modo de realización de dicho invento.-

La figura representa el corte vertical de un tubo de catalisis conforme este invento. En esta figura, el tubo I de acero refractario, de un diámetro del orden de 20 a 25 centímetros, resulta calentado exteriormente y llevado hasta una temperatura que puede alcanzar de 800º a 1000º o más aproximadamente.- Recibe regularmente por la tubuladura 2 una cantidad de vapor de agua del orden de 30 a 35 kgs. por hora, hallandose previamente calentado este vapor a cerca de 500º: circula en el anillo comprendido entre el tubo 1 y el cuerpo 3 centrado por una tela metálica.-

Esta disposición permite, sobre la altura ho, el sobrecalentar rápidamente el vapor hasta cerca de 800 - 850º pero cualquier otra forma de sobrecalentar puede ser utilizada a condición de que permita alcanzar dicha temperatura.- Por otra parte, el dispositivo presenta dos condiciones 5 y 5 bis de vapores de hidrocarburos para transformar.-

Por el sistema de tubuladura 5 se introduce regularmente una parte del fluido primario precalentado, por ejemplo: una mezcla a 400 - 450º: formada de 10º kg/hora de hidrocarburos y de 5 a 10 kgs/hora de vapor de agua.- Este fluido es proyectado a gran velocidad por un dispositivo

203315



constituyendo un inyector, que garantiza al mismo tiempo, tanto su mezcla perfecta con el vapor que ha sido sobrecalentado a la altura h₀ a lo largo de la pared , como su envío rápido hasta el catalizador. Se ha reconocido en efecto, conforme el presente invento, que la disociación térmica de la mezcla sobrecalentada, acompañada de formación de negro de carbono, resultaba evitada bajo la condición de que la toma de contacto del catalizador tenga lugar después de un tiempo muy corto, inferior a 1/50 o a un 1/100 de segundo. Esta disociación tiene en efecto, lugar según un proceso cuya rapidez es función de la temperatura y de la naturaleza de los hidrocarburos reaccionantes. El catalizador, al favorecer la acción oxidante del vapor de agua, se opone eficazmente a la formación de carbono libre.- Al contacto de la masa del catalizador, calentado exteriormente sobre una altura h₁ del orden de 50 cm. a 1 m. la mezcla se transforma en CO, CO₂, H₂ acompañados de una cierta proporción de hidrocarburos ligeros: C₂H₆, C₂H₄, CH₄ .-

Por el tubo 5bis, provisto de soplillos de dilatación, se introducen a la temperatura de 400 - 450°, cerca de 25 kgs/hora de hidrocarburos vaporizados, eventualmente diluidos en unos 15 a 20 kg. de vapor de agua. Esta mezcla se reparte sobre una altura h₂ a diferentes niveles sucesivos, espaciados de 20 a 50 cm. por orificios calibrados 6 que aseguran su rápida proyección.-

Telas metálicas inoxidables reparten radialmente este fluido. Entre las filas de orificios, cilindros aisla-

3 MAY



203315

dores 3 protejen a la mezcla que circula por el tubo 5, contra el sobrecalentamiento externo.-

5 Al nivel de los orificios distribuidores, han sido colocadas en la masa del catalizador sin niquel (10) tabiques interpos circulares (9) que obligan al flujo gaseoso descendente a acercarse al eje del tubo en la proximidad de los tubos distribuidores 6. La masa del estabilizador sin niquel desciende hasta cerca de 50 a 75 centimetros (h') por debajo de la última fila de orificios distribuidores; el tubo 1 queda 10 después guarnecido, sobre el resto de la altura h" por un catalizador que contiene niquel.-

15 Se obtiene finalmente, a la salida, por la parte baja del tubo de cracking, una mezcla gaseosa, a 750g - 780g, conteniendo aproximadamente 178 m³/hora de gas y cerca de 25 m³/hora de vapor. La composición del gas obtenido es aproximadamente CO₂=11 m³/h. CO=44 m³/h. H₂=121 m³/h. CH₄=2 m³/h. H₂O=25 m³/h. o sea: una composición centesimal respecto del gas seco de: CO₂=6,2 CO=24,7 H₂=68,1 CH₄=1,0.-

20 Cuando se desea obtener un gas que pueda contener una notable proporción de nitrogeno, se puede constituir el fluido secundario con vapor de agua diluido con aire; así, por ejemplo, tratando en el tubo precedentemente descrito 40 kgr/h de vapor de fuel-oil y de cerca de 80 kg/h de vapor 25 de agua, -mezcla primaria que será diluida progresivamente en una mezcla secundaria formada por 60 m³/hora de aire y de 35 kgs. de vapor de agua- se obtienen finalmente 230 m³/hora

203315



de un gas que denuncia por titración: $CO_2=6,5$ $CO=20,4\%$
 $H_2=51,3\%$ $CH_4=0,9\%$ $H_2=20,9\%$.

Si se desea un gas, sometido al cracking, rico en CO , se constituiría la mezcla secundaria con vapor de agua y CO_2 , con o sin aire según la necesidad del caso.-

En el curso de esta operación no se observa ninguna formación de negro de carbón. Es de notar, por otra parte, que una obstrucción parcial de una o varias conducciones de la mezcla primaria por depósito de carbono, se traduciría en una disminución de la aportación de hidrocarburos en la zona considerada, mientras que el paso continuo del vapor secundario -que resultaría entonces fuertemente sobrecalentado a consecuencia de la disminución de importancia de la reacción endotérmica- tendría como efecto la oxidación del carbono depositado y su evacuación bajo la forma de gas y de agua. El sistema ofrece, por tanto, la ventaja de ser estable y de eliminar automáticamente los depósitos de carbono que tenderían a formarse en la zona que contiene el catalizador.-

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 4 de Mayo de 1.951 bajo en número PV. 609.424, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.-

o o o o o o o o o

203315



- N O T A -

203,315

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

5 19.- Procedimiento y dispositivo de preparación del hidrógeno por oxidación de hidrocarburos mediante el vapor de agua, solo o asociado con gases que puedan contener ácido carbonico y oxigeno, consistente en introducir progresivamente en una serie de puntos sucesivos, la mezcla primaria conteniendo el hidrocarburo, previamente calentado, a una
10 temperatura igual, como máximo, al umbral de pirolisis térmica t_1 , en el fluido secundario, conducido a una temperatura elevada tal que, después de la mezcla, el conjunto se halle a una temperatura superior al umbral de la reacción del carbono sobre el vapor de agua, t_2 .

15 29.- Procedimiento conforme 1 consistente en asegurar, -cuando las incorporaciones sucesivas de la mezcla primaria conteniendo los hidrocarburos en el fluido secundario más caliente- una mezcla perfectamente íntima y homogénea con los dos fluidos (especialmente mediante el empleo de
20 dispositivos con inyectores) y en dirigir rápidamente en un tiempo muy corto, esta mezcla homogénea, muy caliente, sobre el catalizador.

39.- Procedimiento, conforme 1, consistente en

20331



1955

asegurar, a lo largo del camino recorrido por los gases, cuando son introducidas las fracciones sucesivas de la mezcla primaria, una aportación térmica tal que la temperatura de los gases mezclados sea superior a t_2 .

5 49.- Procedimiento, según 1, consistente en utilizar, a lo largo de esta zona catalizadores dotados de una actividad deshidrogenante limitada, pero capaces de escindir los hidrocarburos pesados en grupos de debil peso molecular y de hacer reaccionar el vapor de agua sobre los grupos CH y CH₂ liberados sin actuar sensiblemente sobre los grupos CH₄.

15 50.- Procedimiento, según 1 y 4, consistente en utilizar como catalizadores, materias activas a base de oxidos pertenecientes al grupo de magnesio o al del zirconio o de una mezcla de estos dos grupos, pudiendo hallarse asociados o soportados refractarios a base de silicato de zirconio o de oxido de aluminio.

20 60.- Un procedimiento para la fabricación de hidrogeno por reduccion catalitica del vapor de agua por medio de hidrocarburos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede e ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

25 La anterior Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

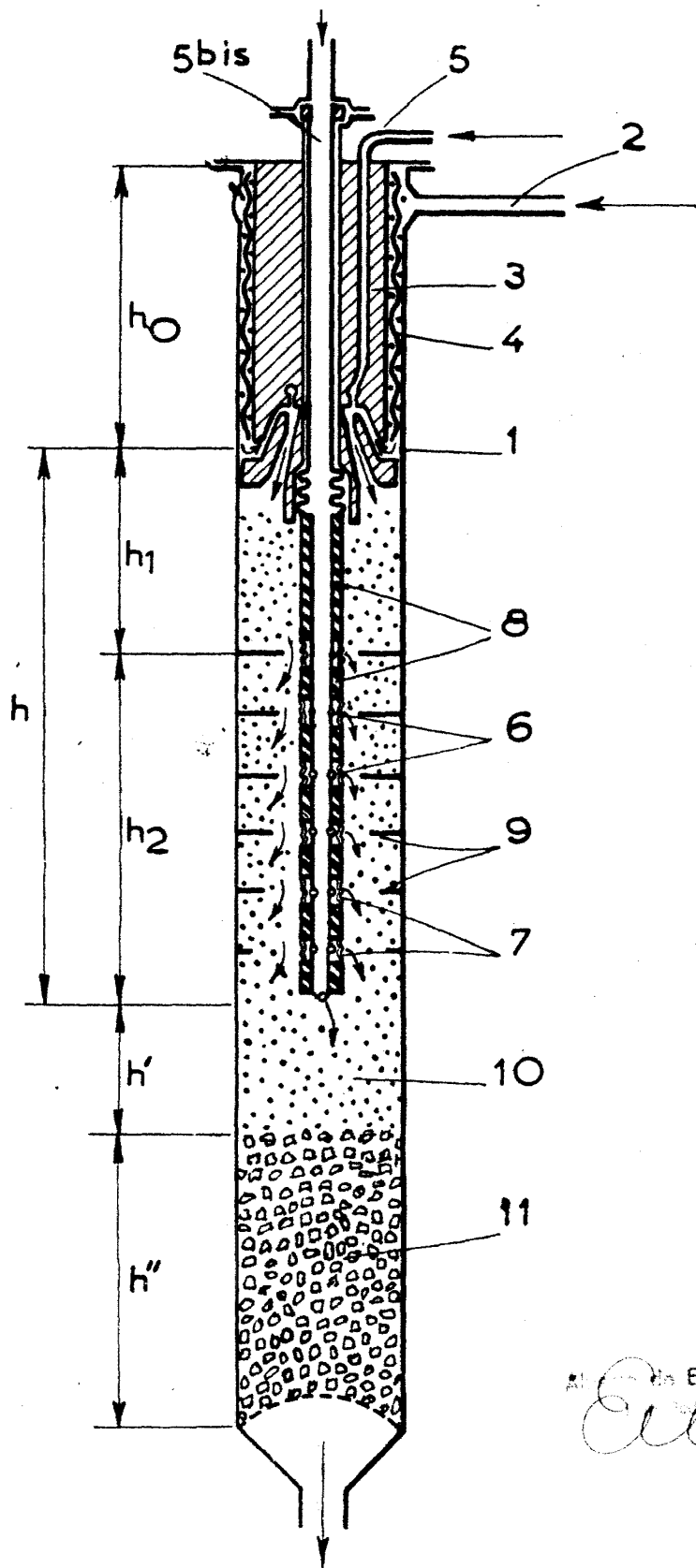
Madrid,

3 JUN 1955

P. A.

Por Poder

203315 - 3 MAY



St. Elizabeth

Chiffre

46601