

287 692 4 MAY



287692

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO E
INSTALACION PARA LA PRODUCCION DE GASES COMBUSTI-
BLES".

a favor de

GAZ DE FRANCE

domiciliado en 23, rue Philibert Delorme, PARIS,

FRANCIA.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente francesa
No. 896.427 del 4 de mayo de 1962.

287692



El presente invento se refiere a la producción de gases combustibles directamente intercambiables con los gases naturales a partir de los hidrocarburos petroleros líquidos y gaseosos tales como el petróleo bruto, los destilados ligeros, el propano, etc...

5 La fabricación de tales gases combustibles implica, por una parte, una reacción térmica de los hidrocarburos petroleros sobre una masa de contacto con actividad débil o nula, a una temperatura elevada, cercana a los 850-900°C, a fin de producir un gas de base con graduaciones sensiblemente próximas en hidrocarburos insaturados y en hidrógeno, y cuya potencia calorífica sea relativamente alta y se halle comprendida entre 8000 y 10000 mth/m³, y, por otra parte, un tratamiento de transformación del gas de base, en presencia de una masa catalítica de Ni, Co, V, Mo, Pt ó Pd, a una temperatura de 200-300°C para provocar una autohidrogenación de los hidrocarburos insaturados contenidos en el gas de base.

10

15

La característica esencial de la reacción de autohidrogenación es su exotermicidad. Esta se halla próxima a los 300 mth/m³ de gas tratado.

Si se supone que el calor específico del gas es de 0,5 mth/m³, se comprobará que su elevación de temperatura sería del orden de 600°C si la reacción fuera completa. Como ésta es equilibrada, la elevación de temperatura se verá acompañada de un desplazamiento del equilibrio y se tenderá hacia una temperatura y una composición límites del gas autohidrogenado. Pero este gas es una mezcla compleja de compuestos cuya estabilidad en presencia del catalizador es función de la temperatura. Prácticamente, el solicitante ha comprobado que, tan pronto como ésta sobrepasa los 250-300°C, se produce formación de gomas y de carbono sobre el catalizador, cuya actividad baja.

20

25

El primer parámetro a fijar es, pues, la temperatura de salida del catalizador que, con arreglo al invento, se ha tomado en

30

287692

4 MA



250-300°C como máximo.

Para que la reacción pueda iniciarse, es preciso que el gas de base llegue al catalizador a una temperatura igual por lo menos a 60°C; la velocidad de reacción se hace ya grande a partir de los 100°C.

Se ha tomado, pues, conforme al invento, como segundo parámetro, la temperatura de entrada del gas en el reactor, fijándola en principio en 100°C.

Para la realización práctica del procedimiento, el punto fundamental es la eliminación de las calorías desprendidas en el curso de las reacciones de hidrogenación.

El método más sencillo parecería ser la eliminación directa del calor de reacción a través de la pared del reactor de hidrogenación, gracias a un fluido auxiliar de refrigeración. De hecho, este proceso presenta numerosos defectos, el primero de los cuales es la existencia de un gradiente de temperatura en un plano transversal al eje del reactor; por ello, es posible una elevación local de la temperatura (en el centro de la sección) seguida de una adulteración del catalizador.

Además, como el volumen del catalizador puesto en juego es relativamente pequeño y la superficie de intercambio debería ser grande, el reactor estaría constituido por un haz de tubos de escaso diámetro y sería, por tanto, relativamente costoso, y permitiría difícilmente la regeneración in situ del catalizador. Este proceso se presenta, en definitiva, como muy poco flexible.

El método más racional para eliminar las calorías excedentes consiste, según el invento, en suprimirlas en el propio seno del catalizador, y tan pronto como se desprenden las mismas, de modo que la elevación de temperatura del gas sea regulada en todos los puntos y en todo instante, y ello, reciclando una parte del gas-producto final.



287692

En la realización de este procedimiento, el gas a hidrogenar es enviado al reactor con cierta cantidad de gas-producto final reciclado en continuo.

5 Este circuito de reciclado está constituido con arreglo al invento por dos canalizaciones: una está cuidadosamente calorifugada y constituye el circuito caliente, y la otra es enfriada por un refrigerante y constituye el circuito frío.

10 Haciendo variar, por medio de válvulas de regulación, los caudales parciales de cada una de ambas canalizaciones, se puede regular la temperatura final del gas reciclado. Como el caudal total puede modificarse fácilmente, se pueden entonces regular con precisión las temperaturas a la entrada y a la salida del catalizador.

15 De preferencia, estas temperaturas se fijarán a priori y se hará actuar sobre las válvulas una regulación automática para ajustar los caudales de los diferentes circuitos en función de las variaciones de la producción de la instalación de autohidrogenación.

A continuación, se describirá una instalación realizada según los principios arriba citados, con referencia al dibujo adjunto que representa un esquema de principio de la mencionada instalación.

20 Refiriéndonos al dibujo, la instalación conforme al invento comprende:

- un reactor - un dispositivo de reciclado - una regulación - unos circuitos de inyección de fluidos - unos circuitos de salida de fluidos.

25 El reactor, construido, por ejemplo, en acero inoxidable, está realizado en dos partes, una parte superior cilíndrica 1 en la cual se halla instalado el catalizador 2 y una parte inferior tronco-cónica 3 que contiene una masa de contacto inerte.

La parte superior cilíndrica 1 comprende:

30 a) un orificio de paso 4 que sirve igualmente para la in-



287692

roducción del catalizador,

b) un dispositivo (no representado) que permite el ajuste de una caña pirométrica de regulación 5 en función de la altura del catalizador;

5 c) una rejilla inoxidable 6 fijada entre dos bridas 7 para sostener el catalizador.

La parte inferior tronco-cónica 3 comprende:

a) una toma lateral que recibe a un bulbo de regulación 8;

10 b) en su base, una rejilla 9, semejante a la que soporta al catalizador, sostiene una masa de contacto inerte 10. Esta asegurará un margen térmico en el momento de la puesta en servicio de la instalación y protegerá simultáneamente al catalizador de los humos calientes del quemador 11.

15 El dispositivo de reciclado comprende un circuito frío 12 y un circuito caliente 13.

En el circuito frío 12, el gas producido que sale del reactor se hace volver a la proximidad de la temperatura ambiente por medio de un refrigerante tubular 14 de circulación de agua.

20 En la base de este refrigerante se ha dispuesto un recipiente 15 de recuperación de los productos condensados, a cuya salida se encuentra la derivación 16 que alimenta al circuito de producción.

Sobre este circuito frío, van montados una válvula de regulación 17 y un contador 18 para la medida del caudal del gas frío reciclado.

25 El circuito caliente 13 está constituido por una canalización cuidadosamente centrifugada sobre la cual va montada una válvula de regulación 19 análoga a la del circuito frío.

30 Los dos circuitos se unen por encima de un ventilador centrifugo 20. Por debajo de éste, se han montado una tercera válvula de regulación 21 y un medidor de caudal 22, de diafragma. Este medidor



4 MAY

287692

permitirá medir, a temperatura variable, el caudal total de reciclado.

Los reguladores se componen de un relé de temperatura el cual acciona una válvula de regulación por medio de un fluido motor. El relé comprende un equipo termostático cuyo bulbo, sumergido en el fluido a regular, transmite al soplador sus variaciones de temperatura.

La regulación del circuito de reciclado permite, por una parte regular la temperatura del gas a la entrada del catalizador; ésta, fijada por el bulbo 8 situado bajo la masa catalítica 2, actúa sobre las dos válvulas de regulación 17 y 19 que funcionan en oposición, permitiendo hacer variar las proporciones de la mezcla en gases calientes y fríos reciclados; la regulación permite, por otra parte, regular el caudal total del gas reciclado. La caña pirométrica 5 colocada por encima del catalizador regula la acción de la válvula 21. La abertura de ésta es proporcional a la elevación de la temperatura a la salida del catalizador.

El circuito de inyección de fluido comprende un circuito de alimentación de gas de base, un circuito de calefacción y un circuito de salida del gas fabricado.

El circuito de alimentación en gas de base procedente de la instalación de reacción térmica comprende:

- a) un gasómetro limitador 23,
- b) dos filtros 24, 25 montados en paralelo
- c) una válvula de interceptación neumática 26,
- d) una válvula de regulación 27
- e) un contador con derivación 28

El circuito de calefacción (puesta en servicio y regeneración se divide en dos partes:

- a) una llegada de gas combustible 29 y

2876924 MAY



b) una llegada de aire de combustión 30.

Cada una de estas dos partes comprende los órganos habituales de regulación 29a, 30a, de ajuste 29b, 30b, de medida de caudal 29c, 30c y alimenta al quemador 11.

5

La combustión tiene lugar en una cámara guarnecida de refractario 31.

El circuito de salida del gas fabricado, a la salida de la cámara de decantación 15, se compone:

10

a) de un contador montado con derivación 32,

b) de una válvula de interceptación neumática 33

c) de un dispositivo de tres válvulas 34a, 34b, 34c, que permiten enviar el gas producido, ya sea al flamer o dispositivo de encendido, ya a un gasómetro, o a los aparatos de regulación, respectivamente.

15

El funcionamiento de la instalación será descrito en el ejemplo que sigue:

20

25

30



T.A.B.L.A. - (Funcionamiento esquemático de la instalación.)

EJEMPLO

287092

	Circuito aire quemador	Circuito gas combustible quemador	Circuito aire regeneración	Circuito gas de base de base	Circuito gas producido	Flasero reciclado	Flasero gas producido	Ventilador	Transferencia Encendido
	30a-30b	29a-29b	35	26 - 27	33	36	34a	20	37
Encendido	O X	O	F	F	O	OP	O	O	O
Fabricación	F X	F	F	O	O	F	O	O	F
Regeneración	O	O	O	F	O	OP	O	O	O

X Abierto
 X Cerrado

5

10

15

20

25

30



287692

Se utiliza como materia prima un gas de base obtenido por reaccion térmica de un destilado ligero producido industrialmente por las refinarias (punto de ebullición inicial próximo a 40°C, punto final 110°C).

5

Este gas de base posee la composición siguiente:

H ₂	-	CH ₄	-	N ₂	-	CO	-	CO ₂	-	C ₂ H ₆	-	C ₂ H ₄	-	C ₂ H ₂	-	C ₃ H ₈
20,6		28,5		11,7		2,3		2,2		1,6		23,7		1,1		1,4

C ₃ H ₆	-	C ₄ H ₈	-	C ₄ H ₆	-	C ₅ H ₆
4,4		0,9		1,1		0,2

10

y su potencia calorífica es de : 9465 mth/m³.

Después de desalquitranarse, se envía al gasómetro limitador

23.

El catalizador de autohidrogenación empleado es un catalizador de 0,5% de paladio sobre soporte de alúmina.

15

1º) Pre calentamiento del reactor

Abiertas las válvulas 33 y 34a, el aire de combustión es inyectado en el quemador 11 por la abertura de las válvulas 30a y 30b (caudal de paso 225 m³/h). Simultáneamente, el dispositivo de encendido 37 entra en servicio. Se envía entonces el gas de base a este quemador (caudal 21 m³/h) por la abertura de las válvulas 29a y 29b. El encendido del quemador queda regulado, por ejemplo, por un dispositivo galvanométrico temporizado que cierra la válvula 29a en caso de no encendido. El reciclado entra en servicio al mismo tiempo que el quemador, con un caudal de 840 m³/h aproximadamente.

20

25

2º) Fabricación

Quando la temperatura del catalizador alcanza los 100°C, el quemador 11 se detiene automáticamente por el cierre de las válvulas 30a y 29a. Las válvulas 26 y 27 quedan abiertas y el gas de base (caudal 525 m³/h) es admitido en el catalizador (100 kg). El reciclo-

30

4 MAY

287692



do cuyo caudal es regulado automáticamente por la válvula 21, mantiene la temperatura del gas a la salida del catalizador en 285°C. La acción de la válvula 21 está regulada por la caña pirométrica 5 situada a la salida del catalizador 2.

5 La temperatura del gas a la entrada del catalizador se mantiene en 100°C. Queda fijada por el bulbo 8 situado bajo la masa catalítica que actúa sobre las dos válvulas de regulación 17 y 19, las cuales funcionan en oposición y que permiten hacer variar las proporciones del gas reciclado que pasa por los circuitos fríos y calientes: 12, 13.

10 El caudal del gas producido es de 445 m³/h, y su composición es la siguiente:

H ₂	-	CH ₄	-	N ₂	-	CO	-	CO ₂	-	C ₂ H ₆	-	C ₂ H ₄	-	C ₃ H ₈	-	C ₃ H ₆
5,6		35,3		13,8		3		2,8		16		13,8		1,7		4,8

15 C₄H₁₀ - C₄H₈ - C₆H₆
 0,1 2,2 0,4

potencia calorífica superior = 10 750 mth/m³

densidad : 0,858.

REIVINDICACIONES

20 1. Procedimiento e instalación para la producción de gases combustibles directamente intercambiables con los gases naturales a partir de los hidrocarburos petroleros líquidos y gaseosos, por reacción térmica de los mencionados hidrocarburos sobre una masa de contacto de actividad catalítica débil o nula, a una temperatura próxima a 850-900°C, con miras a producir un gas de base con graduaciones sensiblemente próximas en hidrocarburos insaturados y en hidrógeno, 25 seguido de un tratamiento de transformación del indicado gas de base en presencia de una masa catalítica a una temperatura de 200-300°C para provocar una autohidrogenación de los hidrocarburos insaturados 30

287692



5 contenidos en el gas de base, estando caracterizado dicho procedimiento porque se mantiene una temperatura no superior a 250-300°C aproximadamente a la salida de la masa catalítica en la fase de tratamiento de transformación del gas de base, eliminando las calorías desprendidas en el curso de la reacción exotérmica de autohidrogenación del gas de base en la masa catalítica por reciclado de una parte del gas-producto final previamente enfriado hacia la mencionada masa catalítica.

10 2. Procedimiento e instalación según la reivindicación 1 caracterizándose el procedimiento porque se recicla una parte del gas final caliente, y otra parte del gas final previamente enfriado hacia la masa catalítica en la fase de tratamiento de transformación del gas de base.

15 3. Procedimiento e instalación según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizándose el procedimiento porque se mezcla el gas final previamente enfriado, reciclado, con el gas de base para mantener dicho gas de base a una temperatura próxima a los 100°C a la entrada de la masa catalítica, en la fase de tratamiento de transformación.

20 4. Procedimiento e instalación según las reivindicaciones anteriores para el tratamiento de transformación del gas de base obtenido por reacción térmica de los hidrocarburos petroleros líquidos y gaseosos, con el fin de fabricar un gas combustible directamente intercambiable con los gases naturales, estando caracterizada dicha
25 instalación porque comprende un reactor guarnecido de una masa catalítica para tratamiento de transformación; un circuito de alimentación de gas de base hacia dicho reactor; un circuito de enfriamiento, en el cual el gas final que sale del reactor es enfriado hasta la proximidad de la temperatura ambiente por mediación de un refrigerante; un circuito de reciclado, en el cual una parte del gas
30

2876⁻¹²92

- 4



5 final enfriado es reciclado hacia el reactor; un circuito de producción que recibe la otra parte del gas final enfriado; y una válvula de regulación intercalada en el circuito de reciclado y accionada por un relé de temperatura previsto a la salida de la masa catalítica para regular el caudal de reciclado en función de la temperatura a la salida de la masa catalítica.

10 5. Procedimiento e instalación según la reivindicación 4 caracterizándose la instalación porque el circuito de reciclado comprende, por una parte, un circuito frío, en el cual una parte del gas final que sale del reactor y es enfriado hasta la proximidad de la temperatura ambiente por mediación de un refrigerante, es reciclada hacia el reactor; por otra parte, un circuito caliente, en el cual una parte del gas final caliente que sale del reactor es reciclada directamente hacia este último, existiendo intercaladas en el circuito frío y en el circuito caliente unas válvulas de regulación que funcionan en oposición, accionadas por un relé de temperatura previsto en la entrada de la masa catalítica para regular las proporciones de gas caliente y de gas frío reciclados en función de la temperatura a la entrada de la masa catalítica.

20 6. Procedimiento e instalación según las reivindicaciones 4 y 5 caracterizada la instalación porque los dos circuitos frío y caliente se unen entre sí por encima de un ventilador centrífugo intercalado en el circuito de reciclado, y por debajo de dicho ventilador va montada una válvula de regulación, accionada por un relé de temperatura previsto a la salida de la masa catalítica para regular el caudal total del gas reciclado hacia el reactor.

25 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA PRODUCCION DE GASES COMBUSTIBLES".

30 Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria

-13-

= 4

287692



que consta de trece páginas escritas a máquina y dibujos adjuntos.

Madrid, 4 de Mayo de 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30

