

27



PATENTE DE INVENCION

Ref.I.C.I. Case nº. B.16106/16288

288411

288411'

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento catalítico de transformación con vapor de hidrocarburos líquidos o gaseosos.

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento continuo de transformación, con vapor, de hidrocarburos para obtener gases que contengan cantidades apreciables de metano.

Este invento consiste en un procedimiento catalítico de transformación mediante vapor, de un hidrocarburo

5.

288411

27



- líquido o gaseoso que contenga por lo menos 2 átomos de carbono en la molécula, y un punto de ebullición inferior a 350°C, con preferencia del orden de 30 a 220°C, a la presión atmosférica, haciendo pasar el hidrocarburo citado con
5. vapor, en una relación (a continuación denominada relación de vapor) de entre 1,3 y 5,5 moles por átomo de carbón del hidrocarburo, sobre un catalizador, a una temperatura del orden de 550 a 750°C y a una presión manométrica de, por lo menos, 7 kg/cm<sup>2</sup>, condiciones de relación de vapor, tem-
  10. peratura y presión elegidas teniendo en cuenta otras variables tales como dimensiones de la instalación y del catalizador y velocidad espacial, de tal modo que el contenido equivalente de metano del gas producido sea, como mínimo del 10% y con preferencia del 15% en volumen como mínimo,
  15. y compatible con estas variables a una velocidad espacial suficientemente baja para obtener como mínimo el 92% en volumen y preferentemente por lo menos el 95% en volumen, de conversión del hidrocarburo introducido.

- Constituye una ventaja de este procedimiento el que
20. proporciona gases industriales, por ejemplo gases ricos en metano y adecuados como base para gases combustibles, que contengan una cantidad reducidas y en condiciones preferidas se hallan exentos de hidrocarburos líquido no-con-
  25. vertido y que se llegue a este resultado en una sola etapa y con una eficiencia térmica mejorada. Los beneficios son la elevada utilización del hidrocarburo y, trabajando en condiciones preferidas, la evitación en el gas producto, de aceite que hace molesta la purificación del gas citado. Se considera que esta ventaja puede ser una consecuencia
  30. de la combinación de la temperatura y de la moderada velo-

idad espacial empleadas.

2884127



Las temperaturas y presiones para reformar el vapor, a continuación indicadas, son las que se miden a la salida de la capa o lecho de catalizador. El contenido

5. equivalente de metano, es la cantidad de metano que tendría el mismo valor calorífico que la cantidad real de metano y otros hidrocarburos gaseosos más elevados presentes, y se expresa como porcentaje sobre la base del volumen real total del gas producto. Así, para cada fracción, si los hidrocarburos gaseosos más elevados están presentes en una proporción de  $x\%$ , el contenido equivalente de metano es  $y = x H_x / H_y$  siendo  $H_x$  el valor calorífico de la fracción real, y  $H_y$  el valor calorífico del metano. A continuación se suman los valores de  $y$  para cada fracción, y el contenido de metano.

15. En general, el contenido equivalente de metano, aumenta con el descenso de la relación de vapor, y de temperatura, y con el aumento de presión. La sola reducción de la temperatura y la relación de vapor, y un aumento de presión con objeto de aumentar el contenido de metano, sin embargo va normalmente acompañada por una falta de conversión apreciable del hidrocarburo introducido. Contrariamente a lo esperado, se ha comprobado que, a condición de que la temperatura sea lo suficientemente elevada, puede evitarse la falta de conversión, haciendo descender la velocidad espacial sobre el catalizador. La velocidad espacial más elevada que puede utilizarse, depende de la reactividad del hidrocarburo introducido, de la actividad del catalizador, de la temperatura y del tamaño y forma de las "partículas" del catalizador; pero en general, para catalizadores que tengan

288411



- una actividad comparable a la del utilizado en el Ejemplo 4, empleando "partículas" de catalizador relativamente pequeñas, por ejemplo gránulos de 3 a 5 mm. de diámetro, la velocidad espacial (expresada en volumen líquido por volumen de catalizador por hora) puede llegar hasta alrededor de 0,25 volumen/volumen/hora con introducciones de hidrocarburos menos reactivos que los que contiene cantidades apreciables de componentes aromáticos y/o de punto de ebullición elevado, o hasta alrededor de 0,5 v/v/hora, con materiales de partida más reactivos, tales como los productos ligeros de destilación directa del petróleo y gases de petróleo licuados a unos 600°C; hasta alrededor de 0,75 v/v/hora, o 1,0 v/v/hora, respectivamente, a unos 650°C, y hasta alrededor de 1,25 v/v/hora o 1,5 v/v/hora, respectivamente a 700°C aproximadamente (estas relaciones son lineales). Para partículas de catalizador superiores, estas velocidades espaciales son preferiblemente algo inferiores a las antes citadas.

- El contenido equivalente de metano tiende a aumentar al disminuir la velocidad espacial, y aproximarse el equilibrio. La proporción de hidrocarburo cargado y sin convertir, para cada grupo de condiciones aumenta rápidamente por debajo de una temperatura dependiente de la velocidad espacial, de la actividad del catalizador y de la reactividad del hidrocarburo introducido; al aumentar la velocidad espacial, esta temperatura asciende.

- La relación de vapor se elige convenientemente para que sea lo más reducida posible, teniendo en cuenta la propensión a la formación de carbono con el catalizador empleado. En general se prefiere que esta relación sea del

288411 21



- orden de 1,5 - 3,5 y, más especialmente del orden de 1,8-3,0. A continuación se indican nuevos límites preferidos para usarse con los catalizadores que se citan. La propensión para la formación de carbono, depende también de la
5. temperatura y, para catalizadores tales como los citados en los Ejemplos, aumenta al ascender la temperatura a un máximo del orden de 700 a 800°C (alrededor de 700°C. a la presión manométrica de 7 kg/cm<sup>2</sup> y aproximadamente a 42 kg/cm<sup>2</sup>, manométrica, a 800°C). A este máximo, la relación
10. de vapor inferior posible, es de 1,3 aproximadamente pero dado que en la práctica, en el funcionamiento de la instalación existen fluctuaciones en las condiciones de circulación de los distintos gases introducidos, la relación de vapor se elige normalmente para que sea superior a esta relación inferior.
- 15.

En general, para obtener contenidos elevados de equivalente de metano, se prefiere que la presión sea, por lo menos, de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> manométrica y es más preferible que esté comprendida entre 17,5 y 42 kg/cm<sup>2</sup> manométrica.

20. Cuando se utiliza una alimentación de hidrocarburos normalmente líquido, por ejemplo un destilado directo ligero de petróleo, se prefiere emplear una velocidad espacial tal que la conversión del hidrocarburo introducido sea como mínimo de 99% en volumen y, más preferiblemente, del 99,8% como mínimo, en volumen, ya que de otro modo la alimentación no convertida se condensa de los gases producto, y aunque puede reciclarse, se prefiere evitar este reciclado.
25. En el caso de alimentaciones de hidrocarburo normalmente gaseoso, tal como gases de petróleo licuados, puede hallarse
30. se útilmente presente hasta un 5% de productos sin convertir

288411



- en el producto obtenido ya que de este modo se aumenta el valor calorífico, pero la no-conversión apreciable o sea, sensiblemente superior al 5%, da lugar a un descenso en la cantidad de metano obtenido. Otra ventaja en algunas circunstancias, de permitir hasta un 8% de no-conversión, es que cuando el producto introducido contiene aromáticos, como ocurre en el destilado ligero de petróleo directo, éstos se reforman o modifican más difícilmente, y la parte no-convertida se comprueba que contiene una elevada proporción de aromáticos, proporcionando así un subproducto útil. Normalmente, sin embargo, cuanto menos no-conversión se permite, tanto mejor.

- El catalizador preferido para el procedimiento de este invento es un catalizador níquel-sobre-refractario que contenga un compuesto de metal alcalino y/o alcalino-terreo, por ejemplo añadido a los componentes de dicho catalizador durante su preparación en forma de un compuesto que se convierte en el óxido al calentar y/o que es alcalino en solución acuosa, por ejemplo un óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato, sal de un ácido orgánico o aluminato en una cantidad de, por lo menos 0,5% calculada como peso equivalente de óxido de potasio, por ejemplo, de, como mínimo, 1,8% en peso, si el refractario contiene 5% de sílice y, por lo menos 3,6% si contiene 10% de ésta o cantidades correspondientes calculadas de acuerdo con una relación lineal entre éstas variables para otros contenidos de sílice, de conformidad con las solicitudes de patente británicas Nos. 20,652/60, 8,156/62 y 18.187/62. Utilizando estos catalizadores en sus formas preferidas, pueden usarse relaciones de vapor inferiores, del

2884111



orden de 1,3 - 2,5, sin precipitación indebida de carbono y, con estos catalizadores la producción óptima de metano se realiza a 575°C - 675°C con una relación de vapor de 1,3 - 2, y una presión manométrica de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup>.

Otros catalizadores de uso posible son:

- (a) catalizadores níquel-sobre-refractario, que contengan menos del 5% en peso, y con preferencia no más del 2% de sílice, de acuerdo con la Solicitud de Patente británica No. 13.183/59 utilizando con preferencia las relaciones de vapor más elevadas, o sea 3 - 5,5. Con preferencia un catalizador de esta índole contiene, como mínimo, 0,5% de un compuesto de metal alcalino convertible en el óxido por calefacción y/o que sea alcalino en solución, calculado como equivalente de K<sub>2</sub>O y la relación de vapor es, por ejemplo 2 - 5;
- (b) rodio-sobre-refractario, utilizando con preferencia una relación de vapor del orden de 2 a 4, de acuerdo con la Solicitud de Patente británica No. 32.490/61;
- (c) platino, paladio, renio, osmio o iridio-sobre-refractario, con preferencia utilizando una relación de vapor del orden de 2 a 4, de acuerdo con las Solicitudes de Patente británicas Nos. 39.607/62 y 19.097/62;
- (d) y (de acuerdo con la Solicitud de Patente británica No. 26.997/62) metal del grupo níquel/platino-sobre-refractario, con preferencia contiene un metal alcalino o alcalino-térreo como antes se describe, para el catalizador preferido; el catalizador en cuestión contiene también de 0,01 a 0,5% (con preferencia de 0,02 a 0,1% peso/peso) del metal del grupo del platino, y con preferencia, se

288411



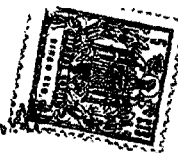
utiliza una relación de vapor del orden del 1,5 a 3.

El refractario puede ser, por ejemplo, magnesia y alúmina y/o silicato de aluminio (por ejemplo kaolín) y/o un aglomerante hidráulico tal como un cemento alumi-

5. noso.

Las "partículas" de catalizador pueden ser de cualquiera de las formas comunes, por ejemplo anillos o esferoides. Se prefiere sin embargo que cada partícula tenga una relación extensión superficial a volumen, 10. equivalente a la de un gránulo en forma de cilindro recto de longitud y diámetro del orden de 3 a 12 mm y, con preferencia, del orden de 4 a 9 mm. Utilizando estos gránulos u otras partículas conformadas y de superficie equivalente, la actividad y duración del catalizador 15. aumenta y pueden usarse durante periodos más prolongados velocidades espaciales superiores.

El hidrocarburo introducido, puede contener proporciones apreciables de componentes insaturados, especialmente si se trata de una alimentación normalmente 20. gaseosa, pero dado que la presencia de materiales insaturados tiende a aumentar la formación de carbono, se prefiere utilizar productos de alimentación que contengan menos del 25% y con preferencia menos del 15% de aquellos. Se prefiere que el hidrocarburo introducido 25. en el reformador, no contenga más de 10 partes por millón (en peso) de azufre. Muy preferiblemente, dado que las especificaciones para el gas de las instalaciones públicas requieren corrientemente menos de 1,5 partes por millón (en volumen) de  $H_2S$ , el producto alimentado 30. contiene menos de 5 partes por millón (en peso) de azufre.



288411

- En el caso de utilizarse productos de alimentación de hidrocarburos altamente insaturados, la formación de carbono puede disminuirse elevando rápidamente los gases reactivos a la temperatura de transformación deseada, con
5. objeto de evitar el cracking (destilación disruptiva) a baja temperatura, de los componentes olefínicos. Para este objeto, es conveniente utilizar una relación de vapor relativamente baja, por ejemplo inferior a 4 para evitar el calentamiento lento que tiende a presentarse si se hallan presentes grandes cantidades de vapor.
- 10.

El procedimiento de acuerdo con este invento, es útil en la fabricación de gas a utilizarse como combustible, como componente substancia del gas de servicio público o, en ciertos casos, como gas de instalación municipal.

15. Así un gas que contenga algo más del 10% de equivalente de metano, puede enriquecerse con metano u otros hidrocarburos gaseosos, por ejemplo suministrados al estado de metano o en forma de gas natural licuado, o de otros hidrocarburos gaseosos, para elevar el valor calorífico al valor deseado, por ejemplo 400 - 600 B.Th.U./pie cúbico (1 B. Th. U = 0,008899 calorías/cm<sup>3</sup>). El gas de instalaciones públicas en el Reino Unido es de una potencia calorífica generalmente del orden de 425 a 500 B.Th.U./pie cúbico. Este enriquecimiento puede seguir a una etapa de
- 20.
25. conversión en la que el monóxido de carbono se convierte, por reacción con vapor en  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  sobre, por ejemplo un catalizador de óxido de hierro, y el primero puede lavarse luego de acuerdo con la práctica conocida. Si la cantidad de equivalente de metano es elevada, tal como 20% puede
30. ser suficiente esta etapa de conversión y eliminación de

2884 27

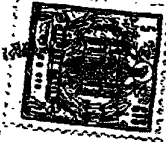


- CO<sub>2</sub> para elevar el valor calorífico al nivel deseado, y, si es tan elevado como por ejemplo 25% - 30%, puede ser solamente necesario separar algo o todo el CO<sub>2</sub> del producto gaseoso. Finalmente si el contenido de equivalente de metano es superior al 30%, puede ser posible utilizar el gas como componente máximo de un gas de población, o directamente, en ciertos casos, como gas de instalación pública, y trabajar en las condiciones óptimas de temperatura, presión y relación de vapor que proporciona un gas de esta índole. Así, un origen de hidrocarburo en condiciones óptimas, con una modificación muy pequeña o nula, puede convertirse en gas de instalación pública continuamente, con una eficiencia térmica aceptable, sin necesidad de ulterior purificación, por ejemplo para eliminar el material de aprovisionamiento, no convertido.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Para convertir o modificar el gas producto en un gas para instalación pública, con objeto de ajustar su valor calorífico, la propagación de la llama y la densidad del gas a los valores prescritos para un gas de servicio público, pueden añadirse etileno o hidrógeno para aumentar la velocidad de propagación de la llama; puede agregarse hidrógeno y/o eliminar CO<sub>2</sub> para ajustar la densidad (o índice de Wobbe) y la potencia calorífica. Esta puede aumentarse añadiendo metano u otro hidrocarburo gaseoso o inyectando un hidrocarburo líquido en los gases producto calientes, para su carburación.
- 20.
  - 25.

- Se prefiere preparar un gas que contenga 5% de monóxido de carbono, o menos, y en general este gas puede obtenerse trabajando por debajo de la temperatura que da lugar a una proporción de equilibrio del 5% de monóxi-
- 30.

288411



- do de carbono en los gases producto, a la presión y a la relación de vapor que se utiliza. Estas temperaturas para distintas presiones y relaciones de vapor, figuran en la Tabla 3 que sigue a los Ejemplos. Así, como puede verse en dicha tabla, resultan convenientes relaciones de vapor adecuadamente elegidas del orden de 1,5 a 3,5 temperaturas del orden de 600 a 700°C, y presiones manométricas del orden de 12,6 a 42 kg/cm<sup>2</sup>. Combinando esta exigencia con la conveniencia de obtener las mayores proporciones de metano a velocidades "espaciales" deseables para producir un gas utilizable como gas de instalación pública, o fácilmente convertible en el mismo, sin hacer preciso un grado elevado de control del ritmo de introducción de los gases de la instalación, se prefiere además que la relación de vapor esté comprendida entre 1,8 y 3, la temperatura sea de 625 a 700°C, y la presión manométrica oscile entre 17,5 y 42 kg/cm<sup>2</sup>. Finalmente, con un producto ligero de destilación directa del petróleo, para conseguir estos objetivos y además, para funcionar a las velocidades espaciales más elevadas, se prefiere utilizar una temperatura del orden de 650 a 700°C, una relación de vapor del orden de 1,8 a 3, una presión manométrica de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup> y una velocidad espacial de 0,2 a 1,2 volumen/volumen/hora.
25. EJEMPLO 1-
- (1) Se hicieron pasar 20 litros (volumen líquido) por hora de un destilado de petróleo prácticamente libre de azufre (menos de 5 partes por millón) y de insaturación olefínica y acetilénica, y de un punto de ebullición de 38 a 170°C-junto con 53 kg de vapor por hora (3 moles



de vapor por átomo de carbono) a una temperatura de unos 575°C del gas de salida y a una presión manométrica de unos 12,6 kg/cm<sup>2</sup>, sobre un lecho de 50 litros de un catalizador tal como se describe en el párrafo siguiente.

- 5. Esto corresponde a una velocidad espacial de unos 470 volúmenes de gas (expresados en volumen equivalente de metano) por volumen de catalizador, por hora (equivalente a 0,4 volúmenes de líquido/volumen de catalizador por hora). El gas saliente tenía, en volumen, una composición
- 10. media de:

CH <sub>4</sub>	21%
H <sub>2</sub>	55%
CO	5%
CO <sub>2</sub>	18%
Indeterminado	1%

- 15. y prácticamente, no contenía hidrocarburo líquido. El procedimiento se aplicó durante unas 40 horas y no observó depósito de carbono.

- El catalizador, que comprendía anillos de 16 mm de longitud (altura) y 17 mm de diámetro exterior y 7 mm de diámetro interior, se preparó por los métodos descritos en las Solicitudes de Patente Nos. 20.652/60 y 18.187/62 y se había calentado a unos 700°C durante 8 horas, como se describe en la última, después de su impregnación
- 20. con alcali para "fijar" su contenido de potasio, que ascendía a 8,9% de K<sub>2</sub>O como a continuación se indica.
  - 25.

SiO <sub>2</sub>	14.2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.2%
CaO	11.0%
MgO	13.5%

30.



	Na <sub>2</sub> O	0.2%
	SO <sub>3</sub>	0.3%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0%
	NiO	20.8%
5.	K <sub>2</sub> O	8.0%
	Diferencia a 900°C 1.8%	

(2) Al realizar un ensayo experimental análogo prácticamente en las mismas condiciones de temperatura y presión, en el que se usaron 47 litros (volumen líquido) por hora de destilado ligero, y 127 kg por hora de vapor, o sea una velocidad espacial de unos 1,100 volúmenes de gas (expresados como volumen equivalente de metano) por volumen de catalizador, por hora (0,94 volumen/volumen/hora de líquido) se observó una transformación de aproximadamente un 20% en peso de hidrocarburo líquido, medido con respecto al hidrocarburo líquido introducido. En las mismas condiciones, pero empleando 38 litros por hora del hidrocarburo y una relación de 3:1 de vapor:hidrocarburo antes citado, (0,76 volumen/volumen/hora de líquido) se observó una transformación de hidrocarburo líquido, del 11%.

(3) En condiciones idénticas, se observó una transformación de hidrocarburo muy ligera, cuando se hicieron pasar 30 litros de hidrocarburo líquido por hora, o sea, una velocidad espacial del hidrocarburo líquido de 0,6 volumen/volumen/hora. Con 25 litros de hidrocarburo líquido por hora (correspondiente a una velocidad espacial de hidrocarburo líquido de 0,5 volumen/volumen/hora) no se observó transformación del hidrocarburo.

(4) A 650°C, y con el mismo catalizador y las demás condiciones de reacción iguales, siendo la relación de

288411



vapor antes expresada, de 3:1, se observó una reducida transformación de hidrocarburo a una velocidad espacial del hidrocarburo líquido de 1, volumen/volumen/hora.

EJEMPLO 2 - Un producto ligero de destilación directa

5. de petróleo, de punto de ebullición comprendido entre 52°C y 164°C, que contenía menos de 5 partes por millón de azufre y prácticamente exento de olefinas y acetilenos, y con un contenido del 7% volumen/volumen/ de hidrocarburos aromáticos, y que por lo menos el 33% del cual
10. destilaba a 90°C o a temperatura inferior, se hizo pasar con vapor sobre una composición catalizadora que contenía níquel, magnesia, alúmina y cemento aluminoso de fraguado rápido "Ciment Fondu", con una proporción de 2% de sílice, preparado como sigue:
  15. Se añadieron 10,9 kg de magnesia y 26,7 kg de alúmina trihidratada a una solución acuosa de nitrato de níquel que contenía 5,7 kg de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . A esta mezcla se le añadió sosa calcinada suficiente para precipitar el níquel. La mezcla se filtró, se lavó y se secó a 400°C.
  20. se molió finamente, se mezcló con 40% de su peso de "Ciment Fondu", se humedeció con agua y se transformó en nódulos del tipo de anillos de 16 mm de longitud (altura), 17,2 mm de diámetro exterior, y 6 mm de diámetro interior.

La temperatura, presión, relación de vapor y velocidad espacial, junto con los análisis del gas producto,
  25. figuran en la Tabla 1, ensayos 1 a 7. Utilizando este catalizador, no fué posible emplear una temperatura de salida de la capa de catalizador inferior a 620°C sin que pasara a su través material de introducción sin convertir.
  30. EJEMPLO 3 - Se repitió el ejemplo 2 utilizando un destilado

2884 11



- ligero de punto de ebullición 30°C - 170°C, prácticamente libre de olefinas y acetilenos, con un contenido de azufre inferior a 5 partes por millón y por lo menos el 50% del cual destilaba a 130°C o antes, y un catalizador de transformación del vapor de composición: SiO<sub>2</sub>, 2,3%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 66,8%; MgO, 1%; Na<sub>2</sub>O, 0,7%; CaO, 5,6%; SO<sub>2</sub>, 0,1%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,8%; NiO, 17,8%, pérdida en pirólisis a 900°C, 3,8% e indeterminado, 1,1%. Este catalizador se impregnó con solución de potasa caústica al 9% durante
5. 30 minutos, y se secó a 110°C, durante 24 horas, para darle un contenido de potasio del 2,1% al estado de K<sub>2</sub>O. El catalizador estaba en forma de anillos de una longitud o altura de 17,2 mm y, de un diámetro exterior de 16,1 mm y de un diámetro interior de 6,1 mm.
10. La temperatura, presión, relación de vapor y velocidad espacial junto con los análisis del gas producto figuran en la Tabla 1, ensayos 8 y 9. Utilizando este catalizador no fué posible utilizar una temperatura muy inferior a 600°C.
15. EJEMPLO 4 - Se repitió el ejemplo 2, utilizando el material de partida empleado en el Ejemplo 3, y un catalizador preparado de acuerdo con la Solicitud de Patente británica No. 18.186/62, que se había calentado a una temperatura del orden de 600 a 800°C para disminuir
20. la solubilidad y arrastrando por lixiliación el compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, en las condiciones de transformación térmica. El catalizador se preparó de acuerdo con las normas generales que figuran en la Solicitud de Patente británica No. 20.652/60, Ejemplo 2,
25. en el que el carbonato de níquel se precipita de una
- 30.



- solución de nitrato de níquel utilizando un exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , agitando en el precipitado kaolín y magnesia, lavando, secando a 410-420°C, moliendo, mezclando con "Ciment Fondu", nodulizando, impregnando con solución
5. de potasa caústica y secando para dar una composición de catalizador:  $\text{SiO}_2$ , 14,2%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,2%;  $\text{CaO}$ , 11%;  $\text{MgO}$ , 13,5%;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,2%;  $\text{SO}_3$ , 0,3%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5%;  $\text{NiO}$ , 20,8%;  $\text{K}_2\text{O}$ , 8%, y pérdida por calcinación a 900°C, 1,8%. El contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  correspondía a 8,9% de  $\text{K}_2\text{O}$  calculado con
10. respecto a los pesos de los demás componentes después de la calcinación a 900°C. El catalizador se calentó luego a 700°C, durante 8 horas. El catalizador presentaba la forma de anillos de una longitud o altura de 16,5 mm, un diámetro exterior de 16,7 mm y un diámetro interior de
15. 6,6 mm.

- La temperatura, presión, relación de vapor y velocidad espacial y análisis del gas producto, figuran en la Tabla 1, en los ensayos 10 a 26. Con este catalizador que resultó más activo que el empleado en los Ejemplos
20. 2 y 3, fué posible utilizar temperaturas inferiores a 550°C.

- EJEMPLO 5 - Se hizo pasar, con vapor, sobre un catalizador tal como el empleado en el Ejemplo 4, un material de partida "gas de petróleo licuado" constituido
25. principalmente por hidrocarburos  $\text{C}_4$  y que contenía 12% de material insaturado, y menos de 10 partes por millón de azufre.

- La temperatura, presión, relación de vapor y velocidades espaciales, junto con los análisis del gas producido, se indican en los ensayos 1 a 4 de la Tabla 2.
- 30.

2884 121 MAY

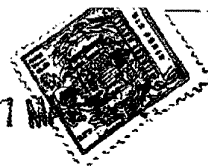


- EJEMPLO 6 - Se repitió el ejemplo 3, utilizando un catalizador preparado en forma de nódulos Kilian (o sea nódulos de 8,7 mm de longitud o altura y de diámetro, obtenidos en una máquina nodulizadora Kilian) de acuerdo con la Solicitud de Patente británica No. 18.186/62 incluyendo un tratamiento térmico a 700°C durante 6 horas, seguido por la impregnación de los nódulos en solución de nitrato de rodio, y por el secado de los nódulos impregnados, a 120°C durante 6 horas y por su calcinación a 450°C durante 4 horas. El catalizador a continuación tenía la composición siguiente: NiO, 26,8%; SiO<sub>2</sub>, 15,9%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23,4%; MgO, 10%; SO<sub>3</sub>, 0,2%; Na<sub>2</sub>O, 0,25%; K<sub>2</sub>O, 5,1%; Rh, 0,06% y pérdida de peso por caldeo a 900°C, 1,7%.

- El procedimiento se aplicó continuamente durante 85 horas a 620°C, una presión manométrica de 21 kg/cm<sup>2</sup>, una velocidad espacial de 0,5 volumen de líquido/volumen/hora y una relación de vapor de 2,5 para proporcionar un gas que contenía de 28 a 30% de metano (el contenido calculado de equilibrio de metano en estas condiciones es de 31%). En un ensayo ulterior en las mismas condiciones, salvo la temperatura, que fué de 650°C, el procedimiento se aplicó durante 105 horas para proporcionar un gas que contenía 25% de metano (contenido de equilibrio de metano calculado, 26,3%). En ambos ensayos, en los gases producto no existía hidrocarburo de partida, sin convertir.

- EJEMPLO 7 - Se repitió el Ejemplo 4 utilizando una temperatura, presión, relación de vapor y velocidad espacial indicadas en la Tabla 1, así como los resultados, en los ensayos 27 a 29.

288411<sup>127</sup>



- El ensayo 27, se llevó a cabo a temperaturas variables entre 570°C y 620°C, durante unas 50 horas después de aplicar el procedimiento con anterioridad durante unas 40 horas a temperaturas más elevadas. El
5. aspecto oleaginoso del condensado a temperaturas inferiores a 600°C indica que este catalizador no debe usarse con preferencia a dichas temperaturas. El ensayo No. 28, se llevó a cabo durante 170 horas a temperaturas comprendidas entre 595 y 626°C. El ensayo 29, se aplicó
10. durante 190 horas a temperaturas variables de 659 a 647°C después de haberse <sup>iniciado</sup> iniciado durante las primeras 30 horas aproximadamente a temperaturas algo más elevadas.

- EJEMPLO 8 - Se repitió el Ejemplo 4 utilizando un catalizador análogo en forma de nódulos de 5,4 mm
15. de longitud y diámetro. En las condiciones del ensayo 29 (Ejemplo 7) o sea, velocidad espacial 0,5 volumen líquido/volumen/hora, relación de vapor 2,5 presión manométrica 21 kg/cm<sup>2</sup>, y temperatura 650°C, se obtuvo un gas producto de composición casi idéntica y la instalación funcionó
20. con uniformidad y continuamente durante más de 300 horas sin inconveniente alguno y sin ningún cambio aparente en el comportamiento del catalizador. Al aumentar la velocidad espacial a 0,74 la concentración de metano descendió a 24% aproximadamente, y a una velocidad espacial de
25. 0,9 empezó a aparecer aceite (petróleo) en el condensado de los gases producto. Las condiciones para esta última velocidad espacial se indican en la Tabla 1, ensayo 30.

- En un ensayo ulterior, con un catalizador similar, una velocidad espacial de 0,5 volumen líquido/volumen/hora
30. una relación de vapor de 2,5 una presión manométrica de



31,5 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 650°C, la instalación funcionó con uniformidad durante 120 horas hasta que un fallo mecánico provocó la interrupción. Las condiciones y resultados se indican en la Tabla 1, ensayo 31

5. Se realizó todavía un nuevo ensayo en condiciones análogas, pero empleando una relación de vapor de 2 y una temperatura de 675°C, durante 60 horas que se terminó voluntariamente cuando, después de su examen, se comprobó que el catalizador se encontraba en buen estado. Las condiciones y los resultados, figuran en la Tabla 1, ensayo 32.

10. Se observará que el ensayo 18 del Ejemplo 4 (Tabla 1) proporcionó un gas que, aparte de su contenido de monóxido de carbono superior al nivel deseado del 5%, cumplía con las condiciones de la Especificación G6 del Grupo Wobbe Británico (ver Gilbert and Frigg, Comunicación GC 35 del Gas Council Research).

15. Los ensayos 2 y 3 de la Tabla 2 satisfacen también la Especificación G6, y de este modo, sólo es preciso ajustar la potencia calorífica a la deseada, por ejemplo, añadiendo hidrógeno o metano, o separando CO<sub>2</sub>, aunque resulte elevado el contenido de monóxido de carbono.

20. El ensayo 1 de la Tabla 2 cumple con la Especificación G4, pero con preferencia se añade hidrógeno para reducir el valor calorífico y el funcionamiento estable con esta proporción (alrededor de 4,7% de producto hidrocarbureado de introducción sin cambiar, es difícil de conseguir).

25. Los ensayos 24 a 26 aunque de elevada potencia calorífica tienen una velocidad de propagación de la llama inferior a la Especificación. La eliminación CO<sub>2</sub> para

30.

28841127



aumentar la velocidad de propagación de la llama, daría un gas G5 o G6, con el ensayo 24.

28841

- 21 -  
T. A. B. A.

Experi- yo	Ritmo alimen- tación, volu- men líquido/ volumen/hora	Relación de vapor.	Lecho de catalizador esp. m. diámetro /pulgada.	Análisis del gas H <sub>2</sub> /VOLU- men/volumen.				Equivalente metano cal- entado, %	Potencia calorífica, B. H. U./ pie cúbico.	Temperatura (con res- peto al aire)	Índice Robbe	Velocidad propaga- ción llama, de Wes- ter; Factor B.
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>					
1	0.4	5.1	180	17.0	21.1	0.1	17.2	367	.481	530	44.1	
2	0.31	2.9	647	99.3	14.3	4.8	17.8	1.1	17.0	553	47.5	
3	0.38	3.2	675	82.0	15.5	7.2	16.1	1.1	17.2	572	46.4	
4	0.36	3.4	694	60.1	13.1	6.6	17.1	-	13.1	531	49.8	
5	0.36	3.4	637	63.2	13.8	6.4	17.2	-	13.8	536	49.0	
6	0.81	5.0	170	82.6	13.5	3.8	19.7	-	13.5	514	48.4	
7	0.80	5.0	170	83.0	14.4	3.4	21.1	-	14.4	505	46.4	
8	0.94	2.5	180	51.1	18.0	6.3	18.4	1.3	20.0	567	42.7	
9	0.94	2.0	180	67.3	18.4	6.1	18.2	3.0	23.0	595	41.5	
10	0.4	3.0	180	56.9	18.4	5.6	18.7	0.5	20.2	566	41.9	
11	0.56	3.0	180	95.9	10.7	5.7	19.4	3.2	19.6	526	46.8	
12	0.4	3.0	180	60.9	19.5	3.8	21.3	0.6	20.4	544	40.4	
13	0.4	3.0	180	54.8	19.5	3.8	21.3	0.6	20.4	550	39.6	
14	0.41	3.0	110	53.4	18.3	4.7	21.2	1.8	21.6	523	48.6	
15	0.43	2.4	110	62.3	17.7	6.7	18.3	1.4	13.8	531	50.0	
16	0.21	2.7	140	82.6	11.8	8.9	16.1	0.7	12.9	527	50.6	
17	0.38	3.1	300	53.4	12.2	7.8	16.5	0.1	12.4	588	40.1	
18	0.37	2.8	"	57	21.9	6.6	17.7	0.3	22.4	627	36.2	
19	0.95	3.2	641	48.7	26.4	6.7	17.4	0.8	27.6	539	46.4	
20	0.21	2.9	642	60.7	14.2	5.1	18.8	1.3	16.1	560	47.4	
21	0.34	3.5	704	82.1	15.6	4.4	17.5	0.4	16.2	546	47.0	
22	0.37	3.2	636	60.3	15.3	7.5	16.8	0.3	15.6	584	40.7	
23	0.42	2.8	627	54.7	20.9	5.4	18.3	0.7	22.0	555	42.9	
24	0.40	2.0	300	56.9	18.4	5.4	18.9	0.3	18.9	667	31.0	
25	0.34	1.32	621	41.9	34.1	5.4	18.2	0.4	14.7	710	28.4	
26	0.32	1.46	621	44.0	40.2	5.5	18.7	1.6	42.6	630	33	
27A	0.5	2.5	300	35.8	38.3	5.2	19.2	1.5	40.6	633	31.5	
27B	0.5	2.5	300	45.4	29.5	4.8	20.1	0.6	30.4	628	34	
27C	0.5	2.5	300	56.6	27.4	3.4	20.8	0.4	32.7	600	38	
28	0.5	2.5	300	60.6	27.4	3.4	20.8	0.4	32.7	651	31.5	
29	0.5	2.5	300	44.3	31.5	3.5	21.2	0.8	32.7	643	30	
30	0.5	2.5	300	48.7	29.4	4.7	19.0	0.4	30.0	632	34	
31	0.5	2.5	300	51.1	23.5	5.9	18.6	1.1	25.0	600	38	
32	0.5	2.5	450	43.0	33.0	4.3	19.5	0.5	33.8	651	31.5	
33	0.5	2.5	450	40.0	34.2	6.4	19.4	0.5	34.2	643	30	

a - Solo se calentaron las mallas superiores de los tubos trans-  
formadores usados.  
b - Análisis por espectrometría de masas.  
c - Hidrocarburos normalmente gaseosos (conteniendo más de un átomo de carbono, incluyendo insaturados).



22 a

Ensa- yo	Material de partida, vo- lumen liqui- do/volumen/ hora.	Relación de vapor.	Presión mano- métrica cata- lizador, libras /pulgada <sup>2</sup> .	Tempera- tura le- cho, °C.
1.	1.2	3.0	300	650
2.	1.18	3.0	300	750
3.	1.18	3.0	300	704
4.	1.16	2.9	300	748

T A B L A 2

Producto		Análisis del gas.		Productos saturados.					EQUIVALENTE METANO CALCULADO.	Potencia calorífica, B.Th.U. /pie cubi. co.
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Materiales insaturado	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>		
63.3	4.1	16.6	2.4	7.0	0.8	1.3	4.7	-	30.0	516
58.1	9.3	16.2	0.8	11.8	2.8	0.8	0.9	-	22.2	432
50.7	7.2	16.5	1.5	10.9	0.6	0.8	2.4		23.1	445
59.3	10.3	15.5	0.2	12.7	1.6		0.6		16.6	386

Todos los análisis por espectrografía de masas, excepto los insaturados que se obtuvieron por análisis de Orsat.

22c

288411



263



263

Densidad específica.	Indice de Wobbe.	Velocidad propagación llama, de Weaver; Factor S.
.517	718	44.8
.503	609	44.1
.497	631	45.4
.472	562	46.7



Presión		Relación de vapor	Temperatura de equilibrio para 5% de CO <sub>2</sub> C.
Atmósferas	Manométrica, libras por pulgada cuadrada.		
13.25	180	2.0	615
"	"	3.0	633
"	"	4.0	647
"	"	5.0	655
20	280	2.0	635
"	"	2.5	643
"	"	3.0	649
25	352	2.0	647
"	"	2.5	652
"	"	3.0	657
30	426	2.0	652
"	"	2.5	662
"	"	3.0	668

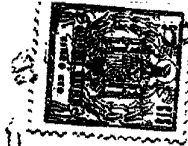
288411



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto

5. to no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 28 de mayo de 1962 Nº 20375/62 y fecha 22 de agosto de 1962 Nº 32288/62 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
10. Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre Procedimiento catalítico de transformación con vapor de hidrocarburos líquidos o gaseosos. Caracterizándose por lo siguiente:
15. 1º. "Procedimiento catalítico de transformación con vapor, de hidrocarburos líquidos y gaseosos" que tengan por lo menos dos átomos de carbono en la molécula y un punto de ebullición inferior a 350°C, caracterizado por
20. hacerse pasar el hidrocarburo con vapor, en una relación de vapor comprendida entre 1,3 y 5,5 moles por átomo de carbono en el hidrocarburo sobre un catalizador a una temperatura del orden de 550°C a 750°C y a una presión manométrica de 7 Kg/cm<sup>2</sup> como mínimo; las condiciones de relación de vapor, temperatura y presión, se eligen teniendo
25. en cuenta otras variables, tales como las dimensiones de la instalación y del catalizador y la velocidad espacial, de tal modo que el contenido equivalente de metano del gas producido sea por lo menos el 10% en volumen, y compatible
30. con estas variables, a una velocidad espacial suficien-



288411

temente baja para obtener, como mínimo, una conversión volumétrica del 92% del hidrocarburo introducido.

- 2º. Procedimiento, según reivindicación 1. caracterizado porque las condiciones de relación de vapor, temperatura y presión, se eligen de tal modo que el contenido equivalente de metano es, por lo menos, el 15% en volumen.
- 3º. Procedimiento, según reivindicación 1. caracterizado porque las condiciones de relación de vapor, temperatura y presión, se eligen de tal modo que el contenido equivalente de metano es, por lo menos, el 20% en volumen.
- 4º. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por convertirse, como mínimo, el 95% en volumen del hidrocarburo introducido.
- 5º. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por convertirse, como mínimo, el 99% en volumen del hidrocarburo introducido.
- 6º. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por convertirse, como mínimo, el 99,8% en volumen del hidrocarburo introducido.
- 7º. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 600 y 700°C y la velocidad espacial no es mayor de 0,5 v/v/hora a 600°C a 1,5 volumen/volumen/hora a 700°C, con valores, a temperaturas intermedias, elegidos de acuerdo con una relación proporcional a estas variables.
- 8º. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de vapor es del orden de 1,5 a 3,5.
- 9º. Procedimiento, según cualquiera de las reivin-

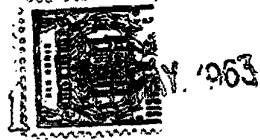
288411



dicaciones 1 a 7, caracterizado porque la relación de vapor es del orden de 1,8 a 3.

5. 10a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura es del orden de 625 a 700°C.
10. 11a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura es del orden de 650 a 700°C.
10. 12a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión manométrica es, por lo menos, de 10,5 kg/cm<sup>2</sup>.
15. 13a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión manométrica es del orden a 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup>.
15. 14a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las "partículas" de catalizador tienen una relación superficie a volumen equivalente a la de un gránulo en forma de cilindro recto, de diámetro y longitud del orden de 3 a 12 mm.
20. 15a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque las "partículas" de catalizador tienen una relación superficie a volumen equivalente a la de un gránulo en forma de cilindro recto, de diámetro y longitud del orden de 4 a 9 mm.
25. 16a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de níquel-sobre-refractario, que contiene un compuesto de metal alcalino y/o alcalinotérreo añadido a los componentes de aquel durante su preparación, en forma de un compuesto que se convierte en el óxido al ca-
- 30.

288411



lentar y/o que es alcalino en solución acuosa, en una proporción del 0,5% como mínimo, calculada como peso equivalente de óxido de potasio.

5. 17\*. Procedimiento, según reivindicación 16, caracterizado porque la cantidad de metal alcalino y/o alcalinotérreo calculada como peso equivalente de óxido de potasio, es por lo menos de 1,8% cuando el catalizador contiene 5% de sílice, de 3.6% cuando contiene 10% de ésta, con proporciones correspondientes calculadas de acuerdo con una
10. relación lineal entre estas variables, para otros contenidos de sílice.

15. 18\*. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de un metal del grupo níquel/platino-sobrerrefractario, que contiene de 0,01 a 0,5%, en peso, del metal del grupo del platino.

20. 19\*. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de níquel-sobre-refractario, que no contiene más del 5% en peso de sílice.

20\*. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de metal del grupo del platino-sobre-refractario.

25. 21\*. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el hidrocarburo introducido tiene hasta el 25% en peso de componentes insaturados.

30. 22\*. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el hidrocarburo

288411



introducido tiene hasta el 15% en peso de componentes insaturados.

5. 23ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo es líquido con un punto de ebullición del orden de 30 a 220°C.

10. 24ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo introducido es un producto ligero de destilación directa del petróleo.

25ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque el hidrocarburo introducido es un "gas de petróleo licuado".

15. 26ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo introducido contiene una proporción apreciable de componentes insaturados y los gases en reacción se elevan rápidamente a la temperatura de reformación deseada, a fin de evitar la destilación disruptiva a baja temperatura de los componentes clefínicos.

20. 27ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión, la temperatura y la relación de vapor usadas en la etapa de reformación son tales que el producto de dicha etapa contiene menos del 5% de monóxido de carbono.

25. 28ª. Procedimiento, según reivindicación 27, caracterizado porque la presión manométrica es del orden de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup>; la temperatura oscila entre 600°C y 700°C y la relación de vapor varía entre 1,8 y 3.

30. 29ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivin-

288411



dicaciones anteriores, caracterizado porque la presión manométrica es del orden de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup>, la temperatura oscila entre 625°C y 700°C, la relación de vapor varía entre 1,8 y 3, y la velocidad espacial está comprendida entre 0,2 y 1,2 volumen/volumen/hora.

5. 30.ª. Procedimiento catalítico de transformación con vapor de hidrocarburos líquidos o gaseosos en un gas adecuado para instalación pública, o fácil de convertir en éste, mediante modificación por vapor de un hidrocarburo líquido de punto de ebullición del orden de 30°C a 220°C, caracterizado por hacerse pasar el hidrocarburo con vapor en una relación de vapor comprendida entre 1,8 y 3-sobre por lo menos uno de los catalizadores definidos en las reivindicaciones 16-19 a una temperatura del orden de 650°C a 700°C, a una presión manométrica de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup> y a una velocidad espacial de 0,2 a 1,2 volumen/volumen/hora, eligiéndose estas variables teniendo en cuenta otras, tales como las dimensiones de la instalación y del catalizador a fin de que el contenido de equivalente de metano del gas producido sea por lo menos el 25% en volumen, y la conversión del hidrocarburo introducido sea, como mínimo, del 99,8%, en volumen.
10. 31ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender la etapa ulterior de aumentar la potencia calorífica del gas producto, por enriquecimiento con metano u otros hidrocarburos gaseosos, o carburando el gas caliente producido, por inyección de un hidrocarburo líquido.
15. 32ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado después de la etapa
- 20.

25.

30.



288411

de reformación con vapor, el monóxido de carbono se convierte en dióxido de carbono mediante una etapa ulterior de conversión catalítica.

33<sup>a</sup>. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por figurar una etapa ulterior de retirada de dióxido de carbono.

34<sup>a</sup>. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque, después de la etapa de reformación con vapor, se añade etileno, hidrógeno o CO<sub>2</sub> para aumentar la rapidez de propagación de la llama del gas producto, o para ajustar su densidad.

35<sup>a</sup>. Procedimiento catalítico de transformación con vapor de hidrocarburos líquidos o gaseosos tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

27 MAY. 1933

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED  
A. GONZALEZ GONZALEZ Y MODELL