

EX-F-II
AL 510-15
R. 88



294142

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
(Haute-Garonne), Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO DE CONVERSION
CATALITICA DE HIDROCARBUROS".

=====

Inventores: Claude PAUL y Jacques SARIABOUS

Prioridad: Solicitud de Patente en Francia
nº FV 4848 de fecha 11.12.1962



294142

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente francesa 1.018.179, presentada el 19 mayo 1950, así como en el certificado de adición 61.133, presentado el 26 diciembre 1950, se ha descrito ya un procedimiento de conversión catalítica de los hidrocarburos líquidos en presencia de vapor. Según las condiciones operatorias, este procedimiento permite obtener una gama muy amplia de productos gaseosos que va desde las mezclas de poder calorífico elevado, de alto contenido de carburos etilénicos, hasta aquellas cuyo componente principal es el hidrógeno.

Este procedimiento, realizado en haces de tubos portacatalizador verticales de acero refractario situados en un horno de calentamiento, necesita a intervalos más o menos próximos, según la naturaleza de los hidrocarburos de partida, una regeneración del catalizador por medio del vapor y/o, eventualmente, por medio de un gas que contenga oxígeno.

La presente invención tiene por objeto principal la adaptación de tal procedimiento a la conversión de hidrocarburos gaseosos o líquidos ligeros, que van desde el gas natural hasta las esencias o productos blancos del petróleo. Los perfeccionamientos introducidos en este procedimiento permiten además una fabricación continua sin que haya necesidad de proceder a una regeneración intermitente de la ma-

294142



sa de contacto.

5 Se ha admitido después de numerosos trabajos efectuados en este campo, que la conversión de los hidrocarburos de dé-
bil condensación de carbono exige el empleo de catalizadores
específicos y muy activos si se quiere limitar las temperatu-
ras y las relaciones vapor de agua/carbono a valores mínimos
compatibles con la óptima economía del procedimiento. Pero es
10 tos catalizadores, incluso cuando se eligen entre los más re-
sistentes, como, por ejemplo, las masas de contacto descritas
en la patente francesa 1.286.666, presentada el 19 diciembre
1960, son prácticamente siempre sensibles a las individuali-
dades sulfuradas generalmente presentes en los productos del
metano o del petróleo. Su "emponzoñamiento" o desactivación
irreversible, que se produce a plazo más o menos largo, se
15 manifiesta por la aparición progresiva de hidrocarburos ta-
les como el metano y sus homólogos superiores en los gases
convertidos. La evolución del fenómeno es tanto más rápida
cuanto más elevado es el contenido de combinaciones sulfura-
das orgánicas en el hidrocarburo de partida y cuanto más ac-
20 tivo y específico es el catalizador utilizado.

Según una de las características esenciales de la inven-
ción, se ha hallado, que si se tomaba la precaución de some-
ter los productos hidrocarbonados, que sirven de materia pri-
ma, a una desulfuración prácticamente total, los catalizado-
res conservaban su actividad máxima durante un período de fun-
25 cionamiento ilimitado. Esta operación es fácilmente realiza-
ble recurriendo a las técnicas conocidas de hidródesulfura-



294142

ción y de absorción del hidrógeno sulfurado formado. Esta
operación puede realizarse igualmente de manera económica, a
temperatura moderada, empleando los catalizadores a base de
óxido de zinc dispersado, de óxido de molibdeno y eventual-
mente de óxido de cobre, puestos a punto por el solicitante
y que permiten bajar el contenido de combinaciones sulfura-
das de los hidrocarburos a valores inferiores a 1 parte por
millón.

Otro inconveniente cuya importancia varía en función de
la actividad de los catalizadores utilizados, tiene por ori-
gen la formación de negro de carbón en las primeras capas
de contacto, sobre todo en el caso en que se recurre a rela-
ciones vapor/carbón débiles. Siendo esta zona de reacción
la sede de procesos endotérmicos de conversión, la tempera-
tura desciende a un valor favorable a las reacciones genera-
trices de estos depósitos indeseables.

Es posible evitar este inconveniente aumentando la re-
lación vapor/carbón. En este caso, el gas fabricado, pobre
en óxido de carbono y rico en anhídrido carbónico, tiene sus
utilizaciones limitadas a la síntesis amoniacal o a las hi-
drogenaciones. Se puede crear igualmente un aporte externo
suplementario de calorías, en este nivel de reacción de los
tubos portacatalizador, para compensar la endotermicidad de
la transformación. Esta disposición presenta, sin embargo,
el inconveniente mayor de exigir una complejidad de instala-
ción más grande.

Según el procedimiento de la invención, el precalenta-

294142



5 miento de la mezcla de reacción a temperaturas del orden de 550-620°C permite, para débiles relaciones vapor/carbono, evitar completamente la formación del negro de carbono. Permite fabricar una gama muy amplia de mezclas gaseosas que, además de las hidrogenaciones y de la síntesis amoniacal, pueden utilizarse para la síntesis del metanol, como substituto directo del gas de ciudad de 4.200 Cal/m³, como fuente de óxido de carbono puro, etc.

10 La invención es aplicable en principio a la conversión catalítica de los hidrocarburos ligeros, gaseosos o líquidos, que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono por molécula, en presencia de vapor de agua cuya relación volumétrica respecto al carbono se elige entre 3 y 5, a temperaturas y presiones de reacción comprendidas respectivamente entre 650 y 800°C y entre 1 y 25 atmósferas.

15 Los ejemplos característicos siguientes, dados para mejor ilustrar la naturaleza de la invención, se refieren al empleo del procedimiento según la citada invención sin limitar esta última, sin embargo, a las materias primas empleadas, a las condiciones operatorias descritas, ni a las mezclas gaseosas obtenidas. Los volúmenes están indicados en metros cúbicos a las condiciones normales de temperatura y de presión, y las temperaturas de conversión están medidas a la salida de los tubos portacatalizador.

25 EJEMPLO I

Se vaporizan 100 m³/h de esencia de densidad 0,67 que

294142



contienen 360 ppm de azufre y se les pone en contacto con 80 m³/h de gas reductor -procedente, eventualmente, del almacenaje del gas fabricado- a 350°C y a una presión efectiva de 11,5 Kg/cm², en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración constituido por una mezcla de óxidos de molibdeno, de zinc y de cobre. El producto obtenido, después de pasar sobre una masa de óxido de zinc, no contiene más que trazas inmedibles de azufre, inferiores a 1ppm. Se mezcla a 1.560 kg/h de vapor (relación vapor/carbono = 3), precalentado a 620°C y se introduce a la presión de 11 kg/cm² en un haz de 10 tubos portacatalizador cuya temperatura media en la pared se mantiene de tal manera que la temperatura de conversión sea de 750°C. Cada tubo contiene 70 litros de un catalizador constituido por un soporte silicoaluminoso de fórmula bruta Al₄ (OH)₈ (Si₄O₁₀), y que contiene 15 % de níquel; su porosidad volumétrica es de 38,2 %.

Se obtienen 1.950 Nm³/h de gas que tiene la composición siguiente:

CO₂ ± 14,3 CO ± 13,4 H₂ ± 66,7 CH₄ ± 5,6 %

Al cabo de cuatro meses de funcionamiento ininterrumpido y sin haber observado ningún descenso de la actividad, se substituye la esencia que sirve de materia prima, por 650 Nm³/h de gas natural procedente del yacimiento de Lacq, previamente desulfurados, y precalentados a 570°C con vapor. Siendo la regulación del caudal de vapor, la de las temperaturas de calentamiento y la de las presiones, las mismas que para la esencia, se obtienen en estas condiciones 2.360 Nm³/h de un gas que presenta la composición siguiente:

294142



CO₂ 9,9 CO 11,0 H₂ 72,5 CH₄ 6,6 %.

Después de seis meses de servicio continuo, la substitución de la esencia por el gas natural, según las condiciones operatorias definidas al principio del ejemplo, ha permitido obtener resultados idénticos a los precedentes.

5

Si se aumenta la proporción de vapor/carbono hasta la relación 4,5 añadiendo a la esencia desulfurada 2.340 kg/h de vapor, y si se precalienta esta mezcla a 550°C, siendo, sin embargo, iguales las otras condiciones de funcionamiento, se obtienen 2.180 Nm³/h de un gas que contiene:

10

CO₂ 17,0 CO 9,0 H₂ 70,3 CH₄ 3,7 %.

En cambio, si la esencia ha sido desulfurada imperfectamente se constata, según el contenido de azufre residual del hidrocarburo de partida, una desactivación irreversible más o menos rápida de la masa de contacto.

15

Así, en el caso en que la esencia del ejemplo contiene 2-3 ppm de azufre residual, se observa ya al cabo de un mes de conversión ininterrumpida un ligero descenso de actividad que se acentúa después, como lo muestran las cifras de producción y los análisis agrupados a continuación, obtenidos en las condiciones operatorias definidas anteriormente.

20

Duración de funcionamiento	Volumen de gas producido (Nm ³)	Análisis							Esencia no transformada
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	
1 día	2.180	17,0	9,0	70,3	3,7	0	0	0	0
30 días	2.080	17,6	7,4	69,8	4,7	0,2	0,3	0	2 %
65 días	1.700	19,8	7,3	65,2	5,95	1,0	0,5	0,25	3 %

294142



Esta desactivación es mucho más rápida cuando la esencia contiene 10 ppm de azufre residual, como se puede constatar con los resultados indicados a continuación, obtenidos en las mismas condiciones de funcionamiento.

Duración de funcionamiento	Volumen de gas producido (Nm ³)	Análisis							Esencia no transformada
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	
5 1 día	2.180	17,0	9,0	70,3	3,7	0	0	0	0
10 30 días	1.620	19,9	7,1	63,7	7,0	1,4	0,6	0,3	3%
45 días	1.465	20,3	5,9	63,5	7,3	1,7	0,8	0,5	10%

Ejemplo 2

Se dispone de una esencia ligera de densidad 0,7 que se desulfura de manera prácticamente total como se ha descrito en el ejemplo precedente. A partir de 100 m³/h de esencia y de 1.880 kg/h de vapor (relación vapor/carbono = 3) se obtiene para una presión de 20 kg/cm², temperaturas de precalentamiento de 610°C y de conversión en los 10 tubos portacatalizador de 750°C, 2.299 m³/h de gas que contiene:

CO₂ 14,7 CO 12,2 H₂ 66,1 CH₄ 7,0 %.

La carga de cada tubo representa 70 litros de un catalizador que contiene:

20% NiO, 21% SiO₂, 5,5% Fe₂O₃, 20% Al₂O₃, 11,5% CaO y 22,0% MgO.

Ejemplo 3

El gas producido en las condiciones operatorias descri-

294142



tas en los ejemplos 1 y 2 puede substituir el gas de ciudad de 4.200 Cal./m³, a condición de enriquecerle previamente, por ejemplo, por medio de gas natural o de gases de refinera. Esta operación fácilmente concebible en el caso de la
5 conversión de gas natural, de gases de refinera o incluso de gases licuables del petrleo, presenta el inconveniente, en el caso en que se transforman esencias desulfuradas, de exigir un almacenaje de gas de enriquecimiento. Es pues más económico en este caso orientar las reacciones de conversión, actuando sobre los tiempos de contacto y las temperaturas, de
10 manera que se obtenga directamente un gas de 4.200 Cal. que pueda substituir el gas de la red sin que sea necesario enriquecerlo antes de la distribución.

Así, 120 m³/h de esencia de densidad 0,66, previamente vaporizados y desulfurados como en el ejemplo 1, se mezclan a 2.800 kg/h de vapor (relación vapor/carbono = 4,5), precalentados a 550°C y puestos en reacción en un haz de tubos de acero refractario provistos cada uno de 70 litros de un catalizador compuesto de 15,3 % NiO, 0,7 % SiO₂, 59 % Al₂O₃ y
20 25 % CaO, estando combinada la cal con la alúmina, según la invención descrita en la patente francesa 1.286.666, presentada el 19 diciembre 1960.

Para una temperatura media de conversión de 680°C y una presión de 10 kg/cm² se obtienen 1.540 m³/h de un gas de 4.200 Cal./m³ que pueden substituir directamente el gas de ciudad. Su composición es la siguiente:



294142

CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Homólogos superiores
19,6	61,8	4,18	6,67	1,29	3,18	2,08	0,7	0,5%

Habiendo descrito convenientemente la invención se hace constar que el objeto de la presente patente es el que se define en las reivindicaciones siguientes, sea consideradas aisladamente, sea en sus combinaciones técnicamente posibles.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

10

R E I V I N D I C A C I O N E S

15

1.- Procedimiento continuo de conversión catalítica de hidrocarburos, gaseosos o líquidos que contengan de 1 a 8 átomos de carbono por molécula, en presencia de vapor de agua, caracterizado porque el hidrocarburo gaseoso o líquido de partida se somete a una desulfuración prácticamente total, siendo la cantidad de azufre residual inferior a 1 parte por millón.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrógeno necesario para la hidrogenación de las individualidades sulfuradas contenidas por el hidrocarburo de partida proviene de una fracción reciclada del gas de conversión producido.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrodesulfuración está consti-



294142

tuído por una mezcla de óxidos de molibdeno y de zinc eventualmente acompañados de óxido de cobre.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte del catalizador de hidrosulfuración, así como la masa destinada a absorber el hidrógeno sulfurado formado contienen óxido de zinc de elevado grado de dispersión.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción de hidrocarburos y de vapor se precalienta a 550-620°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la mezcla de reacción, la relación volumétrica del vapor por átomo de carbono del hidrocarburo está comprendida entre 3 y 5.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de conversión medida a la salida de los tubos portacatalizador se elige en el intervalo de 650 a 800°C.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión se realiza a presiones que van desde 1 a 25 kg/cm² y, preferentemente, desde 10 a 20 kg/cm².

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de conversión, muy selectivo y de alta actividad, está constituido por níquel depositado en un soporte silicoaluminoso o magnesiano que contiene eventual-



294142

mente promotores.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de conversión contiene 10 a 20% de níquel.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la totalidad de la alúmina contenida por el soporte silicoaluminoso del catalizador está combinada bajo la forma de aluminato de cal.

10 12.- "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE CONVERSION CATALITICA DE HIDROCARBUROS".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 25 NOV 1963

P.A.

Karmon

M. CURELL SUÑOL