



PATENTE DE INVENCION

=====

309177

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE GASES
RICOS EN METANO, HIDROGENO Y DIOXIDO
DE CARBONO".

Solicitante: ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,
entidad norteamericana, residente en :
Elizabeth, New Jersey, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con reaccio-
nes de hidrocarburos con vapor de agua en presencia
de catalizadores de elevada actividad, que a tempe-
raturas de reacción relativamente bajas, favorecen
5. la formación de productos gaseosos que contienen



- principalmente metano, dióxido de carbono e hidrógeno. Esta invención se relaciona más particularmente con el preacondicionamiento de una mezcla de alimentación de hidrocarburo-vapor de agua para mejorar la actividad y el mantenimiento de la misma en el catalizador mediante tratamiento de la mezcla de alimentación con el mismo tipo de catalizador en condición consumida.
- 5.

- Los catalizadores de elevada actividad tienen elevadas áreas superficiales de níquel, por ejemplo, de 20 a 60 m² por gramo. Se emplean temperaturas de reacción relativamente bajas, por ejemplo, del orden de 287,8° a 482°C, para favorecer las deseadas reacciones y mantener la actividad del catalizador.
- 10.

- Los deseados productos gaseosos obtenidos son ricos en metano (más del 50% de CH₄, CO₂ y H₂ totales) cuando la actividad del catalizador y el período de permanencia son suficientes para una conversión superior al 80% de los hidrocarburos de alimentación.
- 15.

- Los productos gaseosos pueden obtenerse más ricos en hidrógeno a inferiores niveles de conversión, menores del 40%.
- 20.

- Catalizadores de elevada actividad adecuados para las reacciones pretendidas fueron creados antes de la presente invención, pero su empleo presenta problemas en cuanto a prolongación de su actividad o utilidad, particularmente en lo que respecta a factores desactivadores, tales como sinterización, oxidación del níquel, depósito de coque y contaminación por azufre.
- 25.
- 30.



- De acuerdo con la presente invención, los catalizadores consumidos, obtenidos de los catalizadores de elevada actividad empleados para las reacciones mencionadas, han resultado ser útiles si se manejan adecuadamente para pretratar las alimentaciones de hidrocarburo al pasar éstas a una capa de catalizador de elevada actividad en la zona de reacción principal. Los catalizadores consumidos que tienen actividad residual, relacionada con sus áreas superficiales de níquel absorbentes residuales, poseen las capacidades de formación de hidrógeno cuando entran en contacto con la mezcla de vapor de agua de alimentación a temperaturas próximas a las requeridas en la zona de reacción principal, y de absorción de contaminadores de azufre de la alimentación. Con estas capacidades existen otros beneficiosos efectos obtenidos con el pretratamiento de la alimentación de hidrocarburo y vapor de agua respecto a la disminución de la desactivación del catalizador muy activo en la zona de reacción principal.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Entre los catalizadores de elevada actividad más destacados para las reacciones especificadas, figuran los que contienen del 40 al 60% en peso de níquel entremezclado con el 60 al 40% de alúmina o sílice y tienen un metal promotor mezclado, tal como: Ba, Sr, Cs, La, Ce, Y, Fe, Na o Ca presentes como óxido, carbonato o ambos. Los catalizadores de este tipo han resultado ser capaces de convertir más del 90% de parafinas presentes en naftas ligeros, por ejemplo, n-pentano, n-exano, etc., en un producto
- 25.
- 30.

3 091 77

- 4 -



- gaseoso que contenga bastante más del 50% de CH_4 con menores proporciones de CO_2 y H_2 en operaciones que duraron 500 a más de 1.000 horas, antes de resultar consumidos hasta el punto de que la calidad del producto (por ejemplo, el valor en Cal. o contenido en CH_4) resulte insatisfactoria. Es en este punto en el que el catalizador no puede emplearse ya para obtener la deseada conversión, aún cuando se cambien las condiciones de la reacción, como mediante incremento de la temperatura de reacción o disminución de la velocidad espacial. Estos catalizadores elevadamente activos se emplean esencialmente a temperaturas tan bajas como resulten prácticas, por ejemplo, de 288° a 482°C, para formar los deseados productos a un ritmo adecuado, con la menor declinación posible en la actividad. Al declinar la actividad del catalizador a un ritmo de alimentación fijo, se compensa aquélla incrementando la temperatura periódicamente, por ejemplo 2'77°C. cada 50 horas, hasta que finalmente se acelera la declinación de la actividad a temperaturas elevadas próximas y superiores a 482'22°C.
- Aunque no hay ninguna explicación definida y completa del mecanismo de la desactivación del catalizador, parece contribuir a tal desactivación una serie de factores. La formación de coque tiene lugar más fácilmente a superiores temperaturas, habiéndose observado que ocurre preferentemente en el extremo frontal de la capa de catalizador. Una concentración insuficiente de vapor de agua o hidrógeno en lugares
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- particulares del catalizador contribuye también posiblemente, Asimismo, el reactivo hidrógeno o hidrocarburo pudiera no hallarse en suficiente proporción para contrarrestar la oxidación por el vapor de agua.
5. La contaminación con azufre resulta de la sulfuración de la superficie del catalizador de níquel y no se ha observado que un tratamiento repetido con hidrógeno restablezca eficazmente la elevada actividad o mantenimiento de la actividad del catalizador.
10. En esta invención, se trata previamente una alimentación de hidrocarburo-vapor de agua, preferiblemente una mezcla de alimentación de nafta-vapor de agua, pasándola a través de una capa del catalizador consumido protegida contra oxidación por aire, de manera que conserve parte del área superficial de níquel activo, por ejemplo, más de 5 metros cuadrados por gramo, antes de que la mezcla de alimentación penetre en la capa de catalizador principal. Este tratamiento previo mejora la condición de la mezcla de alimentación para reducir al mínimo la desactivación del catalizador elevadamente activo en la capa de catalizador principal en la que tienen lugar las deseadas reacciones principales.
15. El método de operación mostrado se describirá con referencia a los dibujos.
20. La figura 1 de los dibujos muestra en sección transversal vertical un reactor cargado con un catalizador consumido por encima de una capa principal de catalizador elevadamente activo para un flujo descendente de la mezcla de alimentación a pre-
- 25.
- 30.



tratar mediante contacto con el catalizador consumido, reaccionando luego al pasar a través de la capa principal de catalizador elevadamente activo.

5. La figura 2 muestra esquemáticamente en sección vertical transversal un recipiente de reacción en el que la mezcla de alimentación se hace fluir ascendentemente a través de un catalizador consumido para su preacondicionamiento en una cámara adyacente a una cámara que mantiene a la capa principal de catalizador elevadamente activo con el que ha formado contacto la mezcla de alimentación preacondicionada.
- 10.

15. La figura 3 muestra esquemáticamente una disposición de una serie de recipientes de reacción que presenta un conducto de alimentación colector provisto de válvula para pasar la alimentación a uno de los recipientes que contienen catalizador consumido, de manera que la alimentación se preacondiona antes de pasarse a un recipiente de reacción interconectado que contiene catalizador elevadamente activo.
- 20.

25. En la figura 1, el reactor cilíndrico o recipiente de reacción 1, construido de material resistente al calor y a los agentes químicos, tal como acero, tiene una cubierta superior 2 provista de una entrada 3 para una mezcla de vapor de nafta y vapor de agua. La cubierta 2 está atornillada con un ajuste hermético a los gases en la parte superior del recipiente 1. En el fondo del recipiente 1 hay una unión hermética a los gases de un conducto 4 de forma cónica o de embudo, que presenta una abertura 5
- 30.



- para la retirada de productos gaseosos. Una placa perforada 6 va atornillada entre un reborde 7 situado en el extremo más ancho del embudo 4 y el reborde inferior 8 del recipiente 1. La placa perforadora 6
5. sustenta por encima unas bolas de cerámica 9, que constituyen la capa principal de catalizador elevadamente activo, y la capa superpuesta 11 de catalizador consumido. La capa 11 de catalizador consumido puede separarse de la capa principal 10 mediante una capa
10. de bolas de cerámica 12 y presentar una capa superior 13 de bolas de cerámica para ayudar a la distribución de la mezcla gaseosa al fluir descendentemente, primero al interior de la capa 11 para su preacondicionamiento y luego a través de la capa principal 10,
15. donde se obtienen las principales reacciones deseadas.

- En el funcionamiento del reactor de recipiente simple mostrado en la figura 1, la mezcla de nafta y vapor de agua procedente de un precalentador de nafta y generador de vapor de agua, no mostrados,
20. penetra por la entrada 3 para fluir primeramente a través de la capa 11 de catalizador consumido, donde se inicia la reacción para formar algún hidrógeno, se obtiene un mezclado del hidrógeno formado con los hidrocarburos y vapor de agua y se absorbe por
25. el níquel algún azufre de los contaminadores sulfurados. La resultante mezcla de nafta y vapor de agua, con hidrógeno y pequeñas cantidades de otros productos de descomposición, por ejemplo, CO_2 , CO y CH_4 , penetran luego en la parte superior de la capa de
30. catalizador 10 para la reacción principal, efectuada

3 091 77

- 8 -



5. por contacto con el catalizador elevadamente activo. Los productos gaseosos salen de la parte inferior de la capa 10 pasando a través de la capa de bolas de cerámica, a través de la perforación de la placa 6 y luego al exterior a través de la salida 5, para su recuperación.

10. La zona de pretratamiento puede estar en un recipiente separado aguas arriba del recipiente que contiene la capa principal de catalizador, pudiéndose emplear medios para pasar desde un recipiente de pretratamiento que contiene catalizador consumido y ensuciado a otro que contiene catalizador consumido fresco, porque con el tiempo el catalizador consumido experimenta una ulterior desactivación, por ejemplo, mediante depósitos de coque, sulfuración, etc., de manera que pierde su eficacia.

15. En la figura 2 la cápsula cilíndrica externa 20 del recipiente de reacción es concéntrica respecto a un tabique cilíndrico interno 21 destinado a dividir el recipiente en dos cámaras. La zona de pretratamiento está en la capa de catalizador consumido 22 que ocupa el espacio anular entre la cápsula 20 y el cilindro 21. La capa de catalizador 23 de la zona de reacción principal está en el espacio central situado dentro del cilindro 21. El recipiente 20 tiene una cubierta desmontable 24 que es hermética a los gases cuando se fija mediante pernos o abrazaderas. La capa de catalizador 23 está sustentada encima de la placa perforada 25, que permite la salida de productos gaseosos desde el fondo de la capa 23

20.

25.

30.

309177

- 9 -



- al conducto de salida 26 del cierre inferior 27 en forma de embudo del recipiente. La capa de catalizador consumido 22 para el preacondicionamiento de la alimentación está sustentada sobre un disco perforado 28 que es la parte superior de una unidad anular 29 que se ajusta en el espacio anular situado alrededor de la porción inferior del cilindro 21 y presenta una entrada 30 para la admisión de la alimentación desde una tubería de entrada 31 situada junto al fondo de la cápsula 20. La unidad interna 29 puede desmontarse para descargar el catalizador consumido y ensuciado cuando se separan el cierre 27 y la placa perforada 25 del fondo del recipiente después de descargarse el catalizador consumido de la capa 23.
5. El funcionamiento del aparato mostrado en la figura 2 comprende el paso ascendente de la mezcla de alimentación a través de la capa de catalizador consumido 22 de preacondicionamiento, y luego descendientemente a través de la capa de catalizador 23. La mezcla de alimentación de nafta y vapor de agua penetra en la capa 22 a una temperatura inferior a la de salida de los productos de la capa 23, cuando se produce calor exotérmico junto al fondo de la capa 23, como en la reacción de metanación que convierte CO mediante reacción con H_2 en CH_4 , por ejemplo, a temperaturas que ascienden por encima de $398.89^{\circ}C.$, de manera que la alimentación de flujo ascendente que penetra en la capa 22 a inferiores temperaturas, por ejemplo, de 232.22 a $371.11^{\circ}C.$, puede absorber calor por cambio indirecto del mismo. La mezcla de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 091 77

- 10 -



5. alimentación que fluye ascendentemente a través de la capa de catalizador consumido 22 de preacondicionamiento experimenta un mezclado con alguna turbulencia mientras sufre cambios por formación de algún H_2 , con separación de azufre y eliminación parcial de hidrocarburos que forman depósitos de coque.

10. Cuando el catalizador de la capa principal 23 se consume, por ejemplo, después de 3 a 4 meses de utilización, se deja enfriar el reactor y se retira el catalizador consumido con cuidado para evitar oxidación de níquel activo residual en la recuperación de este catalizador para su empleo en la siguiente operación de preacondicionamiento. El catalizador consumido que se recupera para este uso siguiente, puede ser una porción de la capa 23, por ejemplo, unos $2/3$, que permanece menos sulfurado. La oxidación del catalizador consumido puede reducirse al mínimo empleando medios para evitar su exposición al aire, como mediante empleo de una cubierta gaseosa, por ejemplo, N_2 inerte, N_2 con CO_2 , H_2 o hidrocarburo inerte. Puede emplearse un dispositivo de vaciar catalizador.
- 15.
- 20.

25. En la disposición de recipientes interconectados que se muestra en la figura 3, la mezcla de alimentación de hidrocarburo con vapor de agua puede pasarse desde un conducto colector 30 a través de un conducto de entrada provisto de válvula a cualquiera de los recipientes 31, 32 o 33, que contienen catalizador consumido formado en una operación anterior.
30. Los recipientes poseen conductos de entrada 34, 35



- y 36 provistos de válvulas, y cada recipiente tiene un conducto de salida 37, 38 y 39, provistos también de válvula. Dichos conductos de salida tienen una conexión provista de válvula con un conducto 40 receptor de productos, tal como el conducto 41 provisto de válvula que arranca de la salida 37 del recipiente 31.
5. Cada uno de los recipientes 31, 32 y 33 tiene una conexión para fluir mezcla de hidrocarburo-vapor de agua preacondicionada a otro de los reactores que contienen catalizador activo para la reacción principal. Por ejemplo, con la válvula cerrada en la extensión de la salida 37 al conducto 41 desde el recipiente 31, las válvulas de los conductos 47 y 42 pueden abrirse para pasar mezcla de alimentación preacondicionada desde la salida del recipiente 31 al conducto de entrada 35 del recipiente 32 cuando este último se emplea como reactor principal. Empleando el recipiente 32 como reactor principal, el producto se dirige a través del conducto 38 al conducto 40 de salida de productos. Durante tal período el recipiente 33 podría encontrarse fuera de la corriente y prepararse para su empleo como recipiente de reacción principal cargándose con catalizador activo fresco de manera que la mezcla subsiguientemente preacondicionada del recipiente 32 pueda enviarse al recipiente 33 a través del conducto 43, penetrando la mezcla de alimentación fresca para su preacondicionamiento en el recipiente 32 desde la entrada 35 del colector 30. En un ciclo subsi-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

309177

- 12 -



- guiente, la mezcla fresca entraría en el recipiente 33 desde el conducto 32 para su preacondicionamiento mediante contacto con el catalizador consumido del recipiente 33, pudiendo pasar luego la
5. mezcla de alimentación preacondicionada a través del conducto 44 para fluir a través del catalizador activo en el recipiente 31, cargado con el catalizador fresco. En este caso, los recipientes 31 y 33 están en funcionamiento simultáneamente. El producto que sale del recipiente 31 puede pasarse a
10. través del conducto 41 al conducto 40 de salida de productos. Haciendo que el catalizador consumido permanezca en recipientes separados empleados como se muestra en la figura 3, es posible proteger al
15. catalizador después de que se ha consumido para la reacción principal, hasta que se emplee para la reacción de preacondicionamiento.

- Es posible hacer que el preacondicionamiento tenga lugar en una porción de la capa de
20. catalizador consumido más adecuada en cualquiera de los reactores empleados para el preacondicionamiento.

- Con los conductos adicionales 45 y 46 provistos de válvulas, pueden emplearse dos de los
25. recipientes que contienen catalizador consumido para preacondicionar alternativamente durante diferentes partes de una operación a fin de suministrar una alimentación preacondicionada a otro recipiente que contenga al catalizador activo para las reacciones principales. Así, mientras uno de los reci-
- 30.



5. pientes sirve de reactor principal durante un período de 3 a 4 meses, por ejemplo, uno de los otros recipientes se utiliza para preacondicionar durante un período de un mes, sustituyéndose luego en esta tarea por otro recipiente que contenga catalizador consumido, durante un período de un mes.

10. La batería de recipientes puede tener otro equipo de control, no mostrado, que incluya conductos para suministrar hidrógeno usado para activar catalizador fresco cargado en un reactor.

EJEMPLO 1 -

15. En un procedimiento de conversión de un nafta ligero de parafinas C_5 a C_8 principalmente en un gas rico en hidrógeno, se empleó un catalizador de níquel-sílice muy activo a temperaturas de reacción principalmente del orden de $315^{\circ}5$ a $426^{\circ}67^{\circ}C$. con vapor de agua a una presión de $10^{\circ}55$ a $35^{\circ}15$ K/cm^2 y elevadas velocidades espaciales, por ejemplo, de 20 a 100 kilos de alimentación de hidrocarburo por kilo de catalizador por hora, mezclándose el vapor de agua en una proporción de 2 a 4 kilos por kilo de hidrocarburo.

20. Los catalizadores de níquel-sílice de elevada actividad tienen más de $20 m^2$ por gramo, de área superficial de níquel y mediante métodos especiales de preparación se hicieron contener hasta unos $60 m^2$ por gramo de área superficial de níquel con un área superficial total del orden de 150 a $300 m^2$ por gramo. Los catalizadores de estos métodos
25. especiales se prepararon por coprecipitación de ni-
- 30.



5. quel con metasilicato sódico en presencia de kieselguhr mediante adición de $\text{CO}_3\text{H}_2\text{NH}_4$, lavado del precipitado para separar iones sódicos, secado del precipitado lavado a $93.33-204.44^\circ\text{C}$., calcinación del precipitado secado en aire a $315.5-398.89^\circ\text{C}$. y luego activación del catalizador calcinado con H_2 a 371.11°C ., quedando entonces listo para su empleo. Los catalizadores de elevada actividad de Ni-SiO_2 contenían del 20 al 90% en peso de SiO_2
10. total y preferiblemente del 25 al 50% en peso de Ni. Este tipo de catalizador, denominado catalizador coprecipitado, funciona mucho mejor que un catalizador preparado con mayores cantidades de níquel precipitado sobre kieselguhr, pero sin presentar
15. un entremezclado de sílice procedente de silicato coprecipitado.

20. Los catalizadores elevadamente activos de níquel-sílice se ensayaron y resultaron ser capaces de permanecer activos durante largos períodos en la reacción de nafta-vapor de agua, pero perdiendo actividad con pérdida de área superficial de níquel. Aunque la contaminación de azufre es un factor en la desactivación, no es el único, sino que incluso cuando los hidrocarburos de la
25. alimentación contienen tan solo 1 ppm de S, los catalizadores absorben azufre.

Los siguientes datos tabulados son indicativos de cómo el azufre absorbido por el catalizador se distribuye en la capa.

309177

- 15 -



TABLA I.

Catalizador de Ni-SiO₂ empleado en una operación durante 171 horas a 371°11°C. 35'15 K/cm², 2 kilos de H₂O por kilo de alimentación de exano;

5. 1,5 ppm en la alimentación durante las 71 horas iniciales; 20 ppm de S en la alimentación durante las horas 71-131.

		<u>% en peso de S sobre el catalizador</u>
10.	Fresco (promedio)	0,09
	1/3 entrada de la capa	0,64
	1/3 medio de la capa	0,25
	1/3 salida de la capa	0,13
	Promedio de la capa después del uso	0,32
15.	S retirado por el catalizador de la alimentación	60 %

Sobre la misma base, empleando catalizador consumido situado encima del catalizador fresco en un reactor de flujo descendante, conteniendo el catalizador consumido un 0,13 % en peso de S y

20. hallándose presente en una proporción de 1/3 de catalizador fresco en la capa de reacción principal, el catalizador consumido empleado para pre-acondicionar la alimentación, es capaz de absorber

25. casi hasta un 45 % del azufre para dar la siguiente distribución.

309177

- 16 -

TABLA II.

Iguals condiciones que en la Tabla I.
Zona de pretratamiento conteniendo catalizador
consumido equivalente en proporción a 1/3 de ca-
talizador fresco.

	<u>% en peso de S so- bre el catalizador</u>
	Catalizador consumido (inicial) 0,13
	Catalizador consumido (final) 0,68
10.	1/3 entrada capa principal 0,24
	1/3 medio capa principal 0,13
	1/3 salida capa principal 0,10
	S retirado por catalizador consumido 45 %
15.	S retirado por catalizador capa principal 15 %
	Total de azufre retirado por todo el catalizador 60 %

Experimentos con catalizador consumido

20. volcado de pruebas prolongadas a 371°11°C. y 35,15 K/cm² empleando 2 kilos de H₂O por kilo de alimentación de hidrocarburo, indicaron que el nivel preferido de temperatura de operación para la separación de azufre es de 204°44 a 371°11°C. aproximadamente, y que temperaturas ligeramente inferiores a la de entrada de catalizador activo son muy eficaces para la separación de azufre. Esto constituye un hecho inesperado, puesto que cabría esperar que la máxima capacidad de separación de azufre existiese a temperaturas inferiores.

25.

30.



TABLA III.

Catalizador consumido promotor de níquel-alúmina; alimentación de exano, promedio 2,8 kilos H₂O por kilo de HC, presión atmosférica.

% en peso de azufre

P/Hr./P	Temperatura	En alimen- tación exano	En pro- ducto exano	Inicialmen- te sobre el catalizador	Finalmente sobre el catalizador
13.5	174°C (a)	.09	.08	.16	.39
23.3	204.44°C (a)	.09	.04	.16	2.36
23.0	360°C (b)	.11	.04	.16	2.18

(a) Operación de 2 horas

(b) Operación de 1 hora

Una comparación de las operaciones con 25 ppm de S en la alimentación de nafta y 2 a 3 ppm de S en la alimentación de nafta, mostró claramente que la actividad del catalizador activo se mantiene a un nivel superior en más del 25% respecto al ritmo de producción de gas en metros cúbicos por hora.

Se comprenderá que la separación de azufre de la alimentación por hidro-refinado permite que la alimentación posea un bajo contenido en azufre inferior a 3 ppm, pero con un costo mucho mayor, cuando se separan tales proporciones ínfimas. Por consiguiente, es ventajoso emplear el pretratamiento para separación de azufre mediante catalizador consumido, lo cual tiene los efectos adicionales de

309177

- 18 -



unos menores depósitos de carbono y una menor desactivación de los catalizadores activos.

- Se realizaron estudios de factores de desactivación sobre notables catalizadores de níquel-alúmina promovidos. Estos catalizadores se
5. obtuvieron mediante coprecipitación de hidróxidos, carbonatos y carbonatos básicos de níquel y aluminio de soluciones acuosas de las sales nitratos usando $\text{CO}_3\text{H}_2\text{NH}_4$ como agente precipitador a 0-100°C.
10. aproximadamente, mezclando promotores como hidróxidos o nitratos, secando a 93'33-204'4°C., calcinando en aire los sólidos secados a 315'5-398'89°C. y activando luego mediante reducción del óxido de níquel con H_2 a 315'5-426'67°C. La cantidad de promotor, por ejemplo, potasio y bario, fué del orden
15. del 1 al 6 %, en peso. Estos catalizadores resultaron capaces de proporcionar aproximadamente una conversión del 90% de N-exano durante más de 500 horas sin elevar la temperatura de reacción por encima de 371'11°C., a velocidades espaciales de
20. 1'271 a 2'542 kilos de hidrocarburo por hora por 0'454 kilo de catalizador, 35'15 K/cm^2 , con 2 kilos de vapor de agua por kilo de alimentación de hidrocarburo en la obtención de productos gaseosos combustibles de elevado kilo-calorías que contenían
25. más del 50% en volumen de CH_4 con CO_2 y H_2 como los otros componentes principales.

Estudios experimentales indicaron que una elevada relación entre H_2O y H_2 localizada en

30. partes de entrada de la capa de catalizador activo



- puede causar un incrementado ritmo de desactivación del catalizador. La desactivación por sinterización resulta también de la exposición del catalizador activo a calor a elevadas temperaturas. Una elevada relación localizada entre hidrocarburo y vapor de agua tiende a la formación de coque.
- 5.

- Las mediciones de área superficial del níquel por la técnica de quimioabsorción de hidrógeno y del área total de catalizador por la técnica de absorción de nitrógeno, proporcionan una determinación suficientemente precisa de la actividad relativa de los catalizadores. El método de medición de áreas superficiales de catalizadores, conocido por método B.E.T. (Emmett, P.H., "Advances in Catalysis", I, 65 (1948)) ofrece seguridad, como igualmente la técnica de quimioabsorción de hidrógeno para el área superficial del níquel. El área superficial del níquel se indica como metros cuadrados del mismo por gramo del catalizador total.
- 10.
- 15.

- En el empleo de una capa de catalizador consumido para preacondicionar la mezcla de alimentación de hidrocarburos y vapor de agua, tiende a acumularse coque (carbono) sobre el catalizador consumido, con depósito disminuido sobre la capa de catalizador principal, que se sitúa aguas abajo. La distribución de los depósitos de coque en cada sucesiva porción de las capas de catalizador es algo parecida a la del azufre de la sulfuración. Al mismo tiempo, el área superficial del catalizador, particularmente el área superficial de níquel,
- 20.
- 25.
- 30.

309177 20 -



- quel activo, se mantiene mejor a inferiores temperaturas. El preacondicionamiento de la alimentación mediante separación de componentes formadores de azufre y carbono, con la adicional formación de hidrógeno de la mezcla de la corriente de alimentación disminuye el ritmo de desactivación del catalizador y permite así la utilización del catalizador activo a temperaturas inferiores durante un mayor período de tiempo. El depósito de coque y la sulfuración son causas de solo una parte de la pérdida de actividad. La reacción de descomposición que tiene por resultado la formación de carbono y la desulfuración son reversibles en cierto grado, pero la sinterización no es reversible bajo las condiciones de reacción. Los ensayos han demostrado que después de que un catalizador de níquel ha sido suficientemente oxidado a 371°11°C. para disminuir drásticamente su área superficial de níquel, el tratamiento con hidrógeno puro durante un período considerable no pudo restablecer gran parte del área superficial.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En el uso de una capa de catalizador consumido para preacondicionar la mezcla de alimentación, puede producirse una sustancial acumulación de carbono sobre el catalizador consumido, por ejemplo, superior al 7% en peso, mientras que el catalizador activo principal tiene un depósito inferior al 3% en peso. La reacción de depósito de coque o carbono puede deberse en parte a la presencia de componentes hidrocarburos de la alimen-
- 25.
- 30.



tación, que experimentan reacciones de formación de coque más fácilmente, considerando que una alimentación típica de nafta de parafinas C_5 a C_8 principalmente, contiene algunos naftenos, aromáticos y olefinas, y considerando que tienen lugar reacciones de descomposición para formar tales variedades de hidrocarburos.

5. Los catalizadores de níquel aquí descritos como consumidos resultan de la desactivación de los catalizadores elevadamente activos que han alcanzado un punto en el que la declinación de la actividad en un uso ulterior resulta ya rápida. La declinación de actividad de catalizadores elevadamente activos y frescos es lenta durante períodos de varios centenares de horas hasta más de 1.000 horas de uso y luego, cuando se consumen, su rápida declinación de actividad se muestra por una disminución de más del 25% en el ritmo de producción de gas, por ejemplo, metros cúbicos por hora, o una análoga y gran caída en la conversión, es decir, porcentaje de hidrocarburo en la alimentación descompuesto en productos gaseosos (CH_4 , H_2 y CO_2).
10. EJEMPLO 2 -
15. En una operación típica, empleando un catalizador de $Ni-Al_2O_3$ (coprecipitado) fresco y elevadamente activo, promovido con potasio, bajo unas condiciones constantes de $371^{\circ}11^{\circ}C$. de temperatura de entrada, $35^{\circ}15$ K/cm², 2 kilos de H_2O por kilo de alimentación de nafta, a una velocidad espacial de $1^{\circ}271$ kilos de hidrocarburo por hora por
- 20.
- 25.
- 30.

3 091 77

- 22 -



- 0'454 kilo de catalizador, se efectuó la operación durante 1.016 horas sin que se produjese más del 10% de descenso o caída en la conversión. Luego, al introducir una alimentación que contenía más azufre (25 ppm) la actividad en términos de ritmo de producción de gas descendió bruscamente (más del 50%), hasta que se introdujo una alimentación con inferior contenido de azufre (1 a 3 ppm) obtenida por preacondicionamiento con catalizador consumido, a una velocidad espacial inicialmente indicada, para continuar la operación durante otras 87 horas con la actividad del catalizador disminuida en menos del 25% respecto a la hora 1.016. El producto gaseoso obtenido durante más de 1.000 horas a más del 90% de conversión, tuvo una descomposición representada como sigue:

Producto gaseoso

(Base exenta de agua)

	<u>Componente</u>	<u>% molar</u>
20.	CH ₄	68.35
	CO ₂	20.45
	H ₂	10.54
	CO	0.19

25. Inspecciones del catalizador de la capa de reacción principal, muestran los notables cambios.



INSPECCIONES DEL CATALIZADOR

Catalizador de Ni-Al₂O₃ (coprecipitado)
promovido con potasio y empleado durante 1.278
horas.

	<u>Fresco.</u>	<u>Consumido.</u>
5. Area superficial total, m ² /g	149	58
Area superficial niquel, m ² /g	22,8	9
% peso C (promedio)	-	0,36
% peso S (promedio)	-	0,15
10. % peso Ni	45,7	-

Así, en general, el área superficial total y el área superficial de Ni declinaron aproximadamente del 20 al 50% de tales áreas del catalizador elevadamente activo y fresco para el catalizador consumido. El nivel de azufre en el catalizador consumido es muy bajo en relación a su capacidad de absorción de azufre, de manera que tal catalizador consumido puede emplearse para precondicionar una considerable cantidad de alimentación de hidrocarburo respecto a la separación de azufre antes de que la mezcla de alimentación penetre en una zona de reacción cargada con catalizador elevadamente activo fresco para recibir una mayor duración.

25. Empleando alimentaciones similares y catalizadores de niquel elevadamente activos, preferiblemente Ni-Al₂O₃ y Ni-SiO₂ promovidos, obtenidos mediante la técnica de coprecipitación, se incrementa la velocidad espacial o se disminuye el tiempo de contacto para obtener un gas rico en hidrógeno

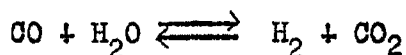
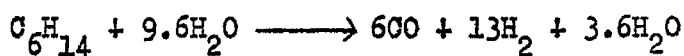
30.

309177

- 24 -



- a bajos niveles de conversión de hidrocarburos, preferiblemente a niveles de conversión del 10 al 40%, pudiéndose recircular los hidrocarburos de alimentación no convertidos. A tales bajos niveles de conversión, las reacciones principales están representadas por las siguientes ecuaciones:



- Los resultantes productos de bajo nivel de conversión presentan los siguientes tipos de composición gaseosa en seco:

	(1)
	<u>% molar (base gas seco)</u>
H ₂	54.1
CO ₂	21.8
CO	0.3
CH ₄	23.8

- (1) Datos obtenidos a 371°11°C., 24°61 K/cm², 2 kilos de agua por kilo de hidrocarburo a un 10 % de conversión de exano.

- Estas reacciones formadoras de hidrógeno son principalmente endotérmicas y pueden tener lugar a bajas temperaturas de reacción del orden de 287°78 a 398°89°C., preferiblemente con entrada de calor además del calor sensible de la mezcla de alimentación de hidrocarburo-vapor de agua.

En el procedimiento de conversión de los hidrocarburos de nafta por reacción con vapor de agua en presencia de los catalizadores de níquel



- elevadamente activos, la mezcla de reacción puede efectuarse bajo una presión de 1'052 a 105'5 K/cm² o más, y la relación entre vapor de agua e hidrocarburo puede ser del orden de 1,5 a 4 kilos de agua por kilo de hidrocarburo. Las velocidades espaciales se controlan para dar el deseado grado de conversión a un nivel deseado de temperatura. En la zona de preacondicionamiento, la velocidad espacial puede ser la misma que en la zona de reacción principal, o bien superior o inferior, pero la baja actividad del catalizador en la zona de preacondicionamiento mantiene baja la conversión de los hidrocarburos. En el uso de un catalizador típico consumido para preacondicionar la mezcla de alimentación, el grado de conversión de los hidrocarburos de la alimentación en productos gaseosos tiende a ser bajo, por ejemplo, del 10% y menos, puesto que el preacondicionamiento se efectúa preferiblemente a temperaturas inferiores a las de reacción en la capa de catalizador elevadamente activo, en la que el nivel óptimo de conversión para producir un gas rico en hidrógeno es próximo al 30% y el nivel óptimo de conversión para producir gas rico en metano es del 90% aproximadamente o más.

- En lugar de emplear una alimentación de nafta, el presente procedimiento puede aplicarse también a hidrocarburos normalmente gaseosos, tales como los hidrocarburos presentes en el gas natural, o una mezcla de hidrocarburos normalmente

3 091 77

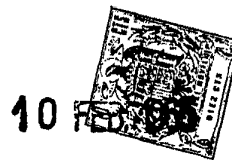
- 26 -



gaseosos e hidrocarburos normalmente líquidos. Alimentaciones típicas de este género incluyen los hidrocarburos parafínicos C_2 a C_8 .

- N O T A -

5. 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 no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 10 de Febrero de 1964, bajo el N^o 343.538, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 DE PRODUCCION DE GASES RICOS EN METANO, HIDROGENO Y DIOXIDO DE CARBONO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Procedimiento de producción de gases ricos en metano, hidrógeno y dióxido de carbono, mediante reacción de una alimentación de hidrocarburo con vapor de agua en presencia de un catalizador de níquel elevadamente activo, a temperaturas de reacción del orden de 287'78 a 454'44°C., que comprende el paso de la alimentación de hidrocarburo con vapor de agua a través de una capa de catalizador de níquel consumido, que se consume en dicha reacción, pero que tiene una actividad resi-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dual para preacondicionar la mezcla de alimentación-vapor de agua antes de pasarse a través de una capa del catalizador de níquel elevadamente activo a dichas temperaturas de reacción.

5. 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la alimentación es una alimentación de hidrocarburos normalmente líquidos de parafinas C₅ a C₈ predominantemente.
10. 3^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la alimentación contiene hidrocarburos normalmente líquidos y/o hidrocarburos gaseosos C₂ o de ebullición superior.
15. 4^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque la mezcla de alimentación de hidrocarburo-vapor de agua puesta en contacto con el catalizador de níquel consumido es preacondicionado por éste, en el sentido de que se separan los contaminadores de azufre, con componentes formadores de coque de la alimentación de hidrocarburo y se mezcla adicionalmente la mezcla de alimentación-vapor de agua con hidrógeno formado por la mezcla de alimentación-vapor de agua.
20. 5^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el preacondicionamiento se lleva a cabo a una temperatura del orden de 204°44 a 371°11°C e inferior a la temperatura de reacción en la capa del catalizador de níquel elevadamente activo.
25. 6^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque el cataliza-
- 30.

309177

- 28 -



5. dor de níquel consumido tiene un área superficial de níquel que representa aproximadamente del 20 al 50% del área superficial de níquel del catalizador de níquel elevadamente activo, que es del orden de 20 a 60 m² por gramo de catalizador.

7^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque comprende la operación de emplear catalizador de dicha capa de catalizador elevadamente activo cuando se consume para precondicionar la mezcla de alimentación al pasarse a otra capa de catalizador de níquel elevadamente activo para su conversión en producto gaseoso.

8^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque comprende la operación de sustituir la capa de catalizador consumido empleada para precondicionar la mezcla de alimentación durante parte de una operación por otra capa de catalizador consumido que tiene más actividad en cuanto a precondicionar la mezcla de alimentación subsiguientemente pasada a través de la capa de catalizador elevadamente activo.

9^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, para la conversión de una alimentación de hidrocarburo de nafta normalmente líquido que contiene parafinas, en un producto gaseoso rico en hidrógeno, con CH₄ y CO₂ mediante reacción con vapor de agua a 287°78-454°44°C. bajo presión y en presencia de un catalizador de níquel elevadamente activo que hace descomponer al hidrocarburo de nafta para for-



- mar principalmente hidrógeno con menores cantidades de CH_4 y CO_2 hasta que dicho catalizador resulta consumido, que comprende el uso de una porción por lo menos del resultante catalizador consumido en una zona de preacondicionamiento a través de la cual se pasa una mezcla gaseosa de la alimentación de hidrocarburo de nafta para que el catalizador consumido separe azufre, componentes hidrocarburos formadores de carbono, y efectúe un mejor mezclado del vapor de agua con los componentes del nafta, y el paso de la mezcla gaseosa así preacondicionada a través de una zona de reacción que contiene catalizador elevadamente activo que ha sustituido a catalizador consumido para la reacción destinada a producir dicho material gaseoso rico en H_2 con CH_4 y CO_2 .
- 5.
- 10.
- 15.

- 10^a.- Procedimiento de producción de gases ricos en metano, hidrógeno y dióxido de carbono; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.
- 20.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 FEB. 1965

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
S. A.

3 0 9 1 7 7

ESCALA
VARIABLE

10

3

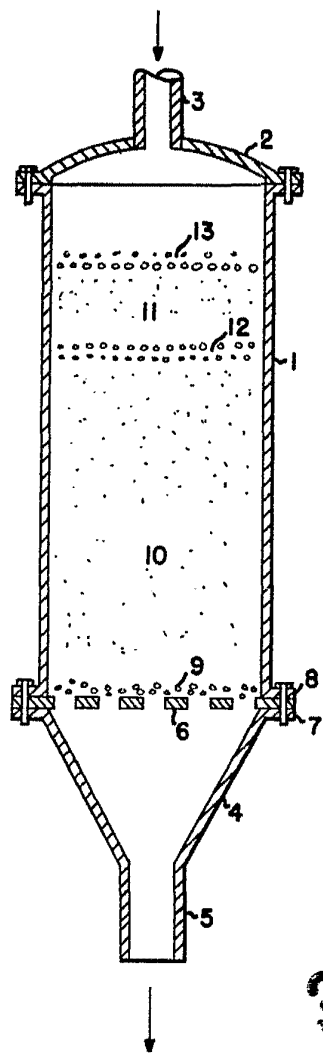


FIG-1

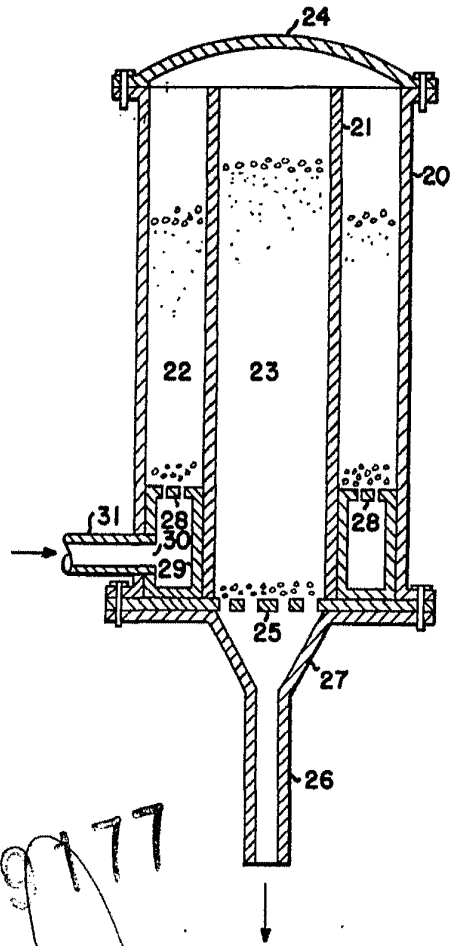


FIG-2

3 0 9 1 7 7

10 FEB. 1965

Madrid

BOMEZ ACEBO Y MODEI

40

ESCALA VARIABLE

309177

