

326581



PATENTE DE INTRODUCCION

---

O.Z. 23 092.

---

326581

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA OBTENCION  
DE GAS DE CRACKING".

---

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en: Ludwigshafen/Rhein,  
República Federal Alemana.

---

Es conocida la reacción de hidrocarburos saturados gaseosos, tales como por ejemplo, metano, etano, etc., con vapor de agua a temperaturas elevadas y en presencia de catalizadores, de la que resulta una mezcla gaseosa constituida esencialmente por

5.



- hidrógeno, óxido de carbono, anhídrido carbónico y metano. Por regla general, esta reacción se efectúa a temperaturas superiores a 600°C y en presencia de catalizadores a base de níquel, que contienen diferentes materiales soporte, por ejemplo, magnesia, alúmina, caolín y, además, en muchos casos un aglutinante hidráulico para que el catalizador presente la resistencia mecánica requerida. Como aglutinante hidráulico se emplean generalmente los cementos comerciales, por ejemplo, cemento de alúmina o cemento Portland.

- Se ha mostrado, sin embargo, que los catalizadores acreditados en el cracking de hidrocarburos gaseosos, al utilizarse en el cracking de hidrocarburos de punto de ebullición más elevado, por ejemplo, los del intervalo de ebullición de las gasolinas, y especialmente en el caso de que éstos contengan compuestos no saturados, dan lugar a la formación de fuertes depósitos de carbono y tienden a menudo a desintegrarse, lo cual lleva consigo la obstrucción de los tubos de reacción y hace por lo tanto imprescindible la interrupción del funcionamiento de los aparatos. Si la reacción se realiza bajo presión, resulta aún más intensa la formación de los depósitos de carbono, siendo entonces la única posibilidad para reducirla el empleo del vapor de agua en excesos importantes, por ejemplo, del orden de 6 hasta 7 moles de vapor de agua por átomo gramo de carbono, aunque esta medida no impide completamente la aparición de los citados depósitos. El empleo del vapor de agua en excesos elevados disminuye además la rentabilidad económica del procedimiento.

326581

- 3 -



- Encontróse, sin embargo, que no aparecen los inconvenientes enumerados en el proceso de obtención de gases craqueados con un poder calorífico inferior de hasta 5000 kcal/Nm<sup>3</sup> como máximo, preferentemente de hasta 4000 kcal/Nm<sup>3</sup> como máximo, por descomposición catalítica a temperatura más elevada y a presión normal ó más elevada, de hidrocarburos con un número de carbonos comprendido entre 2 y 15, con ayuda de vapor de agua, en presencia de uno o varios catalizadores dispuestos en serie, manteniéndose la temperatura en la primera zona catalítica, la cual representa, por lo menos, la quinta hasta las cuatro quintas partes, convenientemente por lo menos las dos hasta tres quintas partes del volumen de la capa catalítica total, entre unos 350 y 550°C aproximadamente, y elevando la temperatura en la segunda zona catalítica a valores comprendidos entre 560 y 1000°C aproximadamente, empleándose en la primera zona catalítica un catalizador que contiene aproximadamente 35 hasta 55 % en peso, de níquel y/o cobalto y en la segunda zona catalítica un catalizador de níquel.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El buen éxito del procedimiento de la presente invención depende esencialmente de que en la primera zona catalítica, la temperatura no excede los 550°C, es decir que ascienda, por ejemplo, a unos 450°C, y de que solo en el transcurso ulterior de la reacción se alcance la temperatura de craqueo, propiamente dicha.

- 25.
- 30.
- La temperatura a la que ha de mantenerse la



zona catalítica ulterior, depende del contenido deseado de metano en el gas de cracking. Se opera preferentemente a temperaturas comprendidas entre 600 y 950C, ventajosamente entre 700 y 850°C.

5. Aunque no hay inconveniente en efectuar la reacción bajo presión normal, se aplican preferentemente presiones elevadas, comprendidas, por ejemplo, entre unas 5 y 100 atmósferas, especialmente entre unas 10 y 70 atmósferas y ventajosamente entre 20 y 60 atmósferas.

10. Entre las primeras materias apropiadas para el procedimiento conforme a la presente invención, figuran por ejemplo, los hidrocarburos pobres en azufre del intervalo de ebullición de las gasolinas, es decir, cualquier fracción que hierve a una temperatura comprendida entre unos 30 y 200°C aproximadamente, siendo además indicadas las mezclas de hidrocarburos con un número de carbonos de 2, 3, 4 y 5, y entre ellas también las que contienen hidrocarburos no saturados, por ejemplo, etileno, propileno y butilenos.

20. Un ventaja particular de procedimiento de la presente invención reside en que no exige, sino un ligero exceso de vapor de agua, gracias a lo cual este método resulta muy económico. Por regla general, basta emplear aproximadamente 1,5 mol de vapor de agua por cada átomo gramo de carbono, y eso también en el caso de craquear gasolinas bajo presión, sin que exista el riesgo de una contaminación de la capa catalítica por el negro de humo. En algunos casos, sobre todo cuando se opera bajo presiones del orden de unas 40

326581

- 5 -

11 MAY



hasta 100 atmósferas, puede resultar ventajoso elevar la relación de vapor de agua/gasolina hasta 3 moles de vapor de agua por cada átomo gramo de carbono.

5. El procedimiento de la presente invención, puede realizarse en presencia de una capa catalítica constituida en su totalidad por el mismo tipo de catalizador, siendo sin embargo, en muchos casos preferible utilizar varios catalizadores distintos montados en serie. En la zona mantenida a temperaturas más bajas (intervalo de entre unos 350 y 550°C aproximadamente), se emplean catalizadores con un contenido total en níquel y/o cobalto del 35 al 55 % en peso y cuya superficie interior sea superior a 15 m<sup>2</sup>/g, estando esta comprendida preferentemente entre 15 y 150 m<sup>2</sup>/g. En la mayoría de los casos se han obtenido mejores resultados con el níquel que con el cobalto. Entre los materiales soporte apropiados figuran la alúmina, la magnesia, el bióxido de circonio, el bióxido de titanio, los silicatos, por ejemplo, el caolín, a los que conviene añadir un aglutinante hidráulico adecuado, por ejemplo, cemento de alúmina o aluminato cálcico, habiéndose acreditado particularmente toda clase de silicatos de magnesio.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Para la zona en la que se opera a temperaturas más elevadas (intervalos de entre unos 560 y 1000°C aproximadamente), se elige un catalizador a base de níquel, pudiéndose tratar del mismo tipo de catalizadores ya utilizado en la zona de las temperaturas más



bajas, en cuyo caso el contenido en níquel debe estar comprendido entre el 35 y el 55% en peso, resulta ventajoso utilizar en esta zona de altas temperaturas un catalizador prácticamente exento de silicatos y provisto de un aglutinante hidráulico.

5.

En la zona de alta temperaturas se opera, sin embargo, convenientemente en presencia de un catalizador diferente del empleado en la zona de tempe

10.

raturas más bajas, en cuyo caso el contenido en níquel deberá estar comprendido entre el 15 y 30 % en peso, preferentemente entre el 15 y 25 % en peso. En lo que respecta al material soporte, son especialmente indicados la alúmina, la magnesia, el bióxido de circonio,

15.

a los que se añaden eventualmente aglutinantes hidráulicos, tales como cementos de alúmina y aluminatos cálcicos. Este catalizador puede contener además determinadas proporciones de álcalis añadidos, siendo, sin embargo, preciso que éste exento de silicatos o

20.

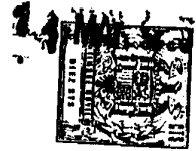
al menos los contenga sólo en porciones mínimas. La superficie interior del catalizador está convenientemente comprendida entre 6 y 30 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 10 y 20 m<sup>2</sup>/g. Conviene emplear en la zona de al

25.

tas temperaturas un catalizador calcinado constituido por un 15 hasta 25 % en peso de níquel, óxido de magnesio y óxido de aluminio, elevándose la relación en peso de óxido de magnesio a óxido de aluminio a 1/7 hasta 7.

30.

En ciertos casos ha resultado ventajoso intercalar, entre el catalizador de la zona de bajas



- temperaturas y el de la zona de altas temperaturas, un catalizador cuyo contenido en níquel es inferior al 10 % y comprendido convenientemente entre el 3 y el 5 % aproximadamente, y que está exento ó por lo menos casi exento de silicatos. Los catalizadores indicados en este respecto contienen un aglutinante hidráulico, por ejemplo, aluminato cálcico.
- 5.

- La capa catalítica total puede cargarse con una cantidad comprendida, por ejemplo, entre 0,2 kg y 2 kg de gasolina por litro de catalizador y hora.
- 10.

En el siguiente ejemplo se explicará más en detalle el procedimiento de la presente invención.

EJEMPLO.

- En un tubo de reacción se disponen los catalizadores de manera que a la entrada del reactor se encuentran 146 cm<sup>3</sup> de un catalizador con un 40 % en peso de níquel y una superficie interior del 18 m<sup>2</sup>/g, seguido de 32 cm<sup>3</sup> de un catalizador pobre en silicato, que contiene sólo un 4 % en peso de níquel y, como aglutinante hidráulico, un aluminato cálcico. A continuación se introducen 102 cm<sup>3</sup> de un catalizador calcinado constituido por un 25,5 % en peso de óxido de níquel, un 54,5 % en peso de óxido de magnesio y un 20 % en peso de óxido de aluminio. Este catalizador presenta una superficie interior de 10 m<sup>2</sup>/g.
- 15.
- 20.
- 25.

- Después de su reducción, se hace pasar sobre esta combinación de catalizadores una mezcla de vapores formada por 140 g/h de bencina ligera desulfurada (densidad: 0,7 g/cm<sup>3</sup>) y 280 g/h de agua, manteniéndose la temperatura a lo largo de la capa entera del prime-
- 30.



ro de estos catalizadores, a la entrada del reactor, a 450°C, mientras que a lo largo de la capa de los dos catalizadores siguientes se lleva la temperatura a 800°C.

5. La cantidad de agua empleada asciende a 1,58 mol por átomo gramo de carbono.

La reacción se efectúa a una presión de 20 kg/cm<sup>2</sup>.

10. La combinación descrita de catalizadores no pierde su elevada actividad catalítica. La reacción transcurre sin perturbaciones, gracias a la ausencia de depósitos de carbono y a que el catalizador no experimenta desintegración alguna. El rendimiento medio es de 570 NI/hora de gas craqueado seco cuya composición es la siguiente:

- 15.
- 10,8 % de metano
  - 60,2 % de hidrógeno
  - 18,3 % de óxido de carbono
  - 10,7 % de anhídrido carbónico.

N O T A

20. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción, por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA OBTENCION DE GAS DE CRACKING"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento catalítico para la obten

