

P. 35.110

M 54737 IVd/26a



5 JUN

339943

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION en ESPAÑA por 10 años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT,

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Reuterweg 14, Frankfurt (Main), República
Federal Alemana

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE GAS
DE CIUDAD O GAS DESTINADO AL TRANSPORTE A GRANDES
DISTANCIAS" (Clase Internacional C10j).



Es conocido disociar o craquear hidrocarburos añadiendo vapor de agua en un reactor con tubos caldeados exteriormente, y utilizar los gases de craqueo para la fabricación de gas de suministro a distancia, o gas de ciudad. Los gases que salen del horno tubular no tienen todavía, sin embargo, el poder calorífico para el gas de ciudad o de suministro a distancia, de 4200 a 4700 Kcal/m³ en condiciones normales (referido a gas seco), sino que su poder calorífico, según la presión de tratamiento utilizada y las restantes condiciones del craqueo, a saber la temperatura de reacción y la adición del vapor de agua, está entre 1500 a 3300 Kcal./m³ en condiciones normales. En las últimas o más modernas instalaciones de gas de ciudad o de suministro a distancia, además de las propiedades exigidas ya desde hace tiempo por las empresas suministradoras de gas, en lo que se refiere a la densidad, al contenido máximo de gases no combustibles, es decir los denominados "gases inertes", y del grado de secado, se exige también hoy día que el contenido de óxido de carbono o CO no sea superior a 5 ó 7% en volúmen.

Esta exigencia es establecida por las empresas teniendo en cuenta la toxicidad del óxido de carbono.

Esta exigencia, y la necesidad de mantener una cierta densidad en el gas de ciudad y de suministro a distancia, hacen preciso un tratamiento ulterior de varias etapas del gas fabricado en el horno de craqueo tubular.

Generalmente, el contenido de óxido de carbono de los gases de craqueo, que habían sido producidos por reacción de hidrocarburos en el horno tubular, era



disminuido hasta ahora en una instalación de conversión
conectada a continuación, hasta el valor máximo admisi-
ble exigido. En esta reacción de conversión se produce
la misma cantidad de dióxido de carbono que se consume de
5 óxido de carbono. Con ello aumenta considerablemente la
densidad del gas de ciudad o de suministro a distancia.
Por lo tanto, es necesario separar por lavado, en una
instalación de lavado de dióxido de carbono conectada a
continuación, la cantidad de dióxido de carbono necesaria
10 para mantener la densidad del gas de ciudad o de suminis-
tro a distancia, exigida por las empresas de suministro
de gas. A continuación del lavado del dióxido de carbono
se carbura en frío para mantener el poder calorífico ne-
cesario en el gas de ciudad o de suministro a distancia.
15 Para esta carburación en frío se añaden al gas, propano o
butano o una mezcla de ambos o gases de desecho ricos en
poder calorífico, procedentes de otras instalaciones in-
dustriales, por ejemplo, refinerías. Eventualmente, se
puede mezclar con el gas de ciudad o de suministro a dis-
20 tancia también una pequeña cantidad de aire para estable-
cer un determinado contenido de oxígeno, con el fin de
lograr mejores propiedades de combustión del gas.

Se ha mostrado ahora que en la car-
buración en frío, especialmente cuando se utilizan hidro-
carburos gaseosos pesados, tales como butano y propano, man-
25 teniendo todas las exigencias o especificaciones para los
gases de ciudad o de suministro a distancia, es decir el
poder calorífico, la densidad, el contenido de óxido de
carbono y el contenido máximo de gases no combustibles,
30 es decir "gases inertes", el contenido de hidrógeno del



gas de ciudad o de suministro a distancia acabado sube por encima de 60% y en muchos casos llega incluso hasta 65 a 68%. Sin embargo, el contenido admisible de hidrógeno es limitado generalmente a 60% por las empresas de suministro de gas, ya que con un mayor contenido de hidrógeno en la combustión del gas por parte del consumidor las llamas tienden a retroceder en los quemadores. Por lo tanto, se ha intentado disminuir mediante diversas medidas, el contenido de hidrógeno del gas de ciudad o de suministro a distancia, y por lo tanto en muchos casos se ha tenido que recurrir a otros gases de partida o de carga, con bajo contenido de hidrocarburos. Esto obliga naturalmente a una adaptación del procedimiento a otras materias primas.

Otra posibilidad de mantener bajo el contenido de hidrógeno consiste en añadir adicionalmente una pequeña cantidad de aire al material de partida, que ha de ser transformado en el horno tubular. Con este método, se puede sustituir por nitrógeno al dióxido de carbono del gas de ciudad o de suministro a distancia. A causa del menor peso molecular del nitrógeno con relación al del dióxido de carbono se puede añadir en este caso al gas una mayor cantidad de "gases inertes", de manera que con la misma densidad y el mismo poder calorífico, el contenido de hidrógeno resulta algo más bajo. Sin embargo, el aire añadido reacciona exotérmicamente con una parte de los hidrocarburos empleados en los tubos del horno tubular y produce de esta manera una gran elevación de temperatura y una nueva sollicitación adicional del material, ya muy sollicitado sin esto. Para evitar una abrasión demasiado rápida del material de los tubos, se puede añadir



por lo tanto al horno tubular solo una cantidad limitada de aire, que no es suficiente la mayor parte de las veces para la disminución deseada del contenido de hidrógeno.

5 Cuando se trabaja bajo presión, el aire añadido debe ser comprimido además hasta la presión de trabajo, lo cual conduce, por causa del consumo adicional de energía necesario para esto, a un encarecimiento del procedimiento.

10 Se ha encontrado ahora, que independientemente de los materiales de partida que se emplean, es posible producir un gas de ciudad o de suministro a distancia que también cumple las exigencias de las empresas suministradoras de gas en lo que se refiere al contenido de hidrógeno. El invento concierne a un procedimiento para la producción continua de gas de ciudad o de suministro a distancia, a la presión normal o bajo presión elevada, por disociación o craqueo endotérmico de hidrocarburos líquidos o gaseosos o de gases de escape de refinera o mezclas de estos, en un reactor caldeado exteriormente, con adición de vapor de agua y eventualmente de aire. El procedimiento según el invento está caracterizado porque se añaden al gas de craqueo hidrocarburos líquidos o gaseosos o gases de escape de refinera o mezclas de estos y eventualmente vapor de agua, y la mezcla es sometida a 500-700°C a un hidrocraqueo o disociación hidrogenante catalítica, añadiéndose después al gas de producto aire y/o gases que contienen hidrocarburos, y/o retirando dióxido de carbono por lavado.

15 El procedimiento se puede realizar a la presión normal o a presión elevada, hasta de 30 atmósferas manométricas, preferiblemente a una presión de 10 a 25 atmósferas manométricas. Como catalizador para el hidrocraqueo se

26-6-67



puede utilizar un catalizador con contenido de níquel o un catalizador de cobalto y molibdeno.

Las sustancias de partida apropiadas para la producción de un gas de craqueo, por ejemplo hidrocarburos gaseosos o líquidos, tales como propano, butano, bencina ligera (gasolina) o bencina pesada (nafta), gases de escape de refinería o mezclas de estos, son craqueados sobre un catalizador en un reactor caldeado indirectamente, por ejemplo en un reactor caldeado desde el exterior, a la presión normal o bajo presión elevada de 0 a 30 atmósferas manométricas, preferiblemente a una presión de 10 a 25 atmósferas manométricas. Para este craqueo endotérmico es apropiado por ejemplo un catalizador con soporte, que contiene níquel. En ciertos casos puede ser ventajosa una pequeña adición de aire a las sustancias de partida. Además de hidrógeno, óxido de carbono y metano, el gas de craqueo contiene también dióxido de carbono y grandes cantidades de vapor de agua. Su composición cuantitativa depende principalmente de las condiciones de reacción empleadas, sobre todo de la presión y la temperatura. El gas de craqueo, después que ha cedido una parte de su calor sensible, de la manera mas conveniente en un cambiador de calor, por ejemplo para la producción de vapor de agua o para el precalentamiento de las materias primas o de otro tipo, es conducido a un reactor y es sometido a un hidrocraqueo o disociación hidrogenante en presencia de un catalizador, por ejemplo un catalizador que contiene níquel, un catalizador con soporte que contiene níquel o un catalizador de cobalto y molibdeno con adición de hidrocarburos y eventualmente con adición de vapor de agua adicional. Hidro-

5

10

15

20

25

30



carburos apropiados son, por ejemplo, propano, butano, gasolina o nafta. También so apropiados gases de escape de refinería entre otros, así como mezclas de las sustancias antes indicadas, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 500 a 700°C, preferiblemente a temperatura de 550 a 650°C. Es conveniente que la presión que se utiliza sea aproximadamente la misma que la utilizada en la producción del gas de craqueo a partir de las sustancias de partida. En esta reacción, se puede disminuir el contenido de hidrógeno del gas, según las condiciones de reacción escogidas, dentro de amplios límites, por ejemplo aproximadamente en 15 a 20% en volúmen. De esta manera es posible en cualquier caso convertir el gas de craqueo, producido por una reacción de craqueo endotérmica por ejemplo a partir de hidrocarburos, en un gas de ciudad o de suministro a distancia, que cumpla las condiciones establecidas por las empresas de suministro de gas también en lo que se refiere al contenido de hidrógeno. Además, de acuerdo con el invento , simultáneamente con la disminución del contenido de hidrógeno, también se disminuye el contenido de óxido de carbono hasta el valor prescrito por las empresas de suministro de gas, por ejemplo de 5% en volúmen. Esto se verifica por elección de una combinación apropiada de temperatura, de cantidad añadida de hidrocarburo o gas de escape de refinería, y de cantidad añadida de vapor de agua. La temperatura y las cantidades de los participantes en la reacción añadidos son ajustadas entre sí de acuerdo con el invento de manera que, con un contenido constante o descendente de hidrógeno, permanece igual o resulta mayor la proporción en volúmen de hidrógeno a óxi-



do de carbono. Mediante el procedimiento según el invento es posible satisfacer, no solamente las exigencias establecidas por las empresas de suministro de gas en lo que se refiere al poder calorífico, sino también las que se refieren al contenido de hidrógeno y óxido de carbono, solo por elección de las condiciones de reacción apropiadas. Por lo tanto, ya no es necesaria una conversión adicional. Puede mostrarse como conveniente equilibrar las pequeñas oscilaciones de poder calorífico del gas suministrado , producidas al poner en marcha la instalación o las causadas eventualmente por defectos de funcionamiento, mediante adición de pequeñas cantidades dosificadas de hidrocarburos o gases de escape de refinería.

El dibujo muestra el esquema de flujo de una instalación que es apropiada por ejemplo para la realización del procedimiento del invento.

La instalación consta del horno tubular 1, el reactor 2, los cambiadores de calor 3 y 4 , y la instalación de lavado de dióxido de carbono 5. Los materiales de partida que han de ser tratados, hidrocarburos gaseoso o líquidos, gases de escape de refinería, mezclas de los mismos, etc., son introducidos en el horno tubular 1 por la conducción 6, bajo la presión que se utiliza. Por la conducción 7 se mezcla vapor de agua y por la conducción 8 eventualmente aire. Sobre un catalizador, por ejemplo un catalizador de níquel, la mezcla es craqueada preferiblemente entre 10 y 25 atmósferas manométricas. El gas de craqueo producido desprende una parte de su calor sensible en el cambiador de calor 3, por ejemplo para la producción de vapor de agua o para el precalentamiento de



los materiales de partida, etc., y llega después al reactor 2 que está lleno de un catalizador, por ejemplo un catalizador que contiene níquel o un catalizador de cobalto y molibdeno, que puede exhibir ventajas, por ejemplo con sustancias de partida que contienen azufre. Por la conducción 9 se mezclan hidrocarburos gaseosos o líquidos, gases de escape de refinería o mezclas de los mismos, y por la conducción 10 se mezcla eventualmente vapor de agua adicional. Las cantidades de los productos introducidos por las conducciones 9 y 10 y la temperatura en el reactor 2 son ajustadas entre sí de manera que resulta un gas de ciudad o de suministro a distancia con los deseados poder calorífico, contenidos de hidrógeno y de óxido de carbono. Los calores de desecho del gas producido son aprovechados en el cambiador de calor 4, por ejemplo para la producción de vapor de agua o para el precalentamiento de las sustancias que han de ser tratadas. En la instalación de lavado de dióxido de carbono 5, el gas es liberado de dióxido de carbono hasta que se alcance la densidad prescrita del gas, tomando en consideración una eventual adición de aire. Según el procedimiento de lavado de dióxido de carbono escogido, el gas penetra en la instalación de lavado en estado frío o saturado con vapor de agua a temperatura más alta. Por ejemplo, utilizando un lavado con potasa caliente o monoetanolamina, se pueden aprovechar los calores sensibles y de vaporización del gas para la regeneración del líquido de lavado. Por la conducción 11 se pueden añadir eventualmente pequeñas cantidades de hidrocarburos o gases de escape de refinería para la regulación de precisión



dél poder calorífico. Sin embargo, con un funcionamiento normal, esto no es necesario generalmente. Por la conducción 12 se puede mezclar con el gas eventualmente aire, para establecer un determinado contenido de oxígeno en el gas. El gas abandona la instalación por la conducción 13 y está disponible, después del secado, en forma de gas de ciudad o de suministro a distancia acabado.

5

Ejemplo

10

A partir de un gas licuado se produce un gas de ciudad mediante los métodos hasta ahora conocidos, es decir por craqueo en un horno tubular, subsiguiente conversión, lavado de dióxido de carbono y carburación en frío. El gas licuado usual en el comercio, que se emplea, muestra la siguiente composición:

15

CH ₄	2,0% en moles
C ₂ H ₆	4,0% en moles
C ₃ H ₈	26,0% en moles
C ₄ H ₁₀	60,7% en moles
C ₅ H ₁₂	0,3% en moles
C ₃ H ₆	2,0% en moles
C ₄ H ₈	5,0% en moles

20

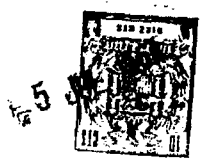
Por craqueo en un horno tubular se produce a partir del mismo un gas de craqueo con los siguientes valores analíticos.

25

CO ₂	15,4% en moles
CO	9,4% en moles
H ₂	60,3% en moles
CH ₄	14,9% en moles

30

el cual posee después de la conversión la siguiente com-



posición:

5	CO ₂	19,3% en moles
	CO	4,3% en moles
	H ₂	62,2% en moles
	CH ₄	14,2% en moles

Una parte del dióxido de carbono es separado por lavado en la instalación de lavado de dióxido de carbono, y, al gas de la composición

10	CO ₂	10,5% en moles
	CO	4,8% en moles
	H ₂	69,0% en moles
	CH ₄	15,7% en moles

se añade en la carburación en frío gas licuado con la composición indicada y aire. El gas de ciudad producido de esta manera posee con una densidad relativa de 0,42 (densidad del aire = 1), un poder calorífico de 4650 Kcal/m³ en condiciones normales y exhibe los siguientes valores analíticos:

20	CO ₂	9,8% en moles
	CO	4,5% en moles
	H ₂	64,6% en moles
	CH ₄	14,7% en moles
	Gas licuado	4,0% en moles
	O ₂	0,5% en moles
25	N ₂	1,9% en moles

El contenido de hidrógeno de este gas es demasiado alto, de acuerdo con los valores exigidos por muchas empresas de suministro de gas.

A partir del mismo gas licuado antes indicado se puede producir, en el procedimiento de acuerdo con el



invento, un gas de ciudad, que, con la misma densidad y el mismo poder calorífico, exhibe un contenido de hidrógeno esencialmente mas bajo y que se encuentra por lo tanto por debajo del valor máximo admisible para las empresas de suministro de gas.

5
10
15
10.915 m³ en condiciones normales de gas de craqueo con la composición antes indicada son enfriados hasta 560°C. después de abandonar el horno tubular. Al gas de craqueo se añaden 2540 kg de vapor de agua a 560°C y 760 kg de gas licuado de la composición antes indicada a una temperatura de 300°C, y la mezcla resultante es hidrocraqueada o disociada de forma hidrogenante a 20 atmósferas absolutas sobre un catalizador de níquel. El procedimiento transcurre de forma débilmente exotérmica. Del reactor salen 10.823 m³ en condiciones normales de mezcla de gas, a una temperatura de 620 a 630°C, con la siguiente composición:

	CO ₂	18,9%	en moles
	CO	3,7%	en moles
20	H ₂	49,2%	en moles
	CH ₄	28,2%	en moles

Este gas tiene la densidad de 0,515 referido a la densidad del aire = 1, y tiene un poder calorífico superior de 4297 Kcal./m³ en condiciones normales, y con estas propiedades y con su contenido de hidrógeno entra dentro del campo de las normas establecidas para el gas de ciudad.

Después de aprovechar el calor de la mezcla gaseosa, el contenido de dióxido de carbono es disminuído hasta 10,1% en un lavado con potasa caliente. Después de



añadir aire, se obtienen 10.000 m³ en condiciones normales de gas de ciudad acabado con la composición

5	CO ₂	9,9% en moles
	CO	4,0% en moles
	H ₂	53,1% en moles
	CH ₄	30,6% en moles
	O ₂	0,5% en moles
	N ₂	1,9% en moles

10 y un poder calorífico superior de 4650 Kcal/m³ en condiciones normales y una densidad relativa de 0,42 (densidad del aire = 1).

- N O T A -

15

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para la producción continua de gas de ciudad o gas destinado al transporte a grandes distancias por disociación o craqueo con vapor de agua de hidrocarburos líquidos o gaseosos o gases de escape de refinería o mezclas de los mismos, bajo presión normal o elevada en catalizadores y en dos etapas, siendo craqueados los hidrocarburos endotérmicamente en la primera etapa con vapor de agua en un reactor caldeado exteriormente, y siendo introducidos en la segunda etapa junto con el gas de craqueo producido en la primera etapa,

30

26-6-67



también hidrocarburos a craquear y/o gases de escape de refinería, caracterizado porque la mezcla de gas de craqueo de la primera etapa y de hidrocarburos añadidos es hidrocraqueada o disociada hidrogenantemente con formación de metano, eventualmente con adición de vapor de agua, en la segunda etapa sobre un catalizador de níquel, o de cobalto y molibdeno, de por si conocidos.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se corrigen el poder calorífico y/o la densidad del gas producto, añadiendo aire y/o gases que contienen hidrocarburos y/o retirando dióxido de carbono por lavado.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo entre 10 y 25 atmósferas manométricas.

4.- Un procedimiento para la producción continua de gas de ciudad o gas destinado al transporte a grandes distancias.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 5 JUL 1967

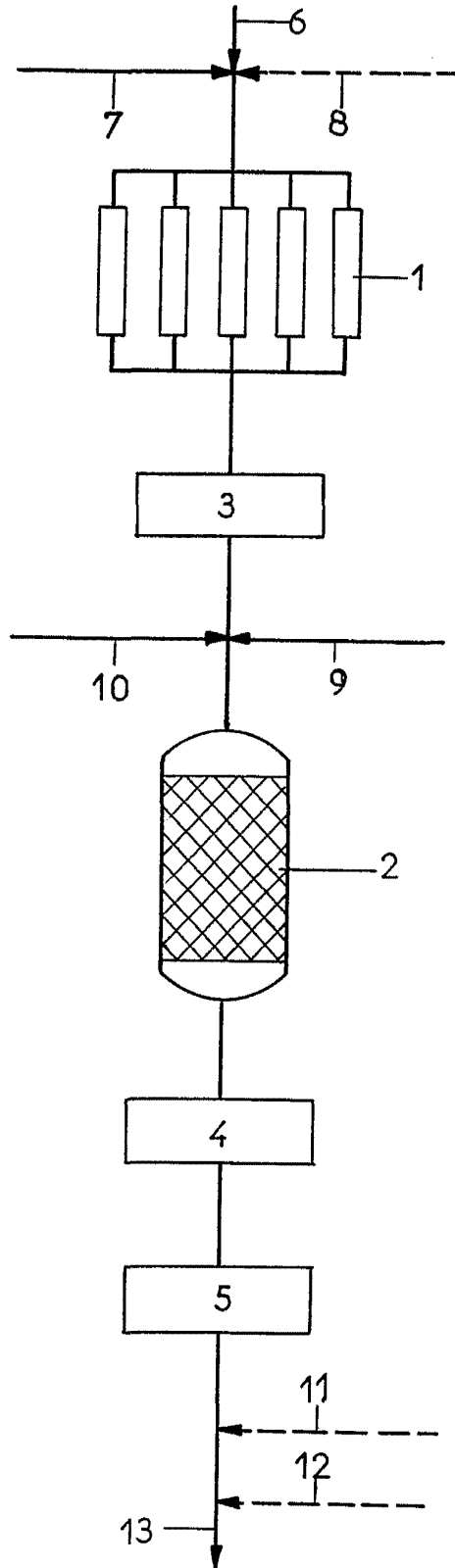
P.A.

339943

Alberto de Elzabarr
Esc. 1967

26-6-67

fb.



339943

Arzt