

341299



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA EL CRAQUEO CON VAPOR DE AGUA DE
HIDROCARBUROS" (Clase Internacional C10g)



El invento concierne a un procedimiento para la fabricación de gases ricos en metano por conversión catalítica de hidrocarburos líquidos con vapor de agua.

Como gases ricos en metano, designados en lo que sigue como gases ricos, hay que entender los gases que contienen al menos 50% de metano, y tienen un poder calorífico superior de al menos 5000 Kcal./m³ en condiciones normales.

Los hidrocarburos líquidos son los que tienen desde 3 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula, y tienen un límite superior de ebullición de aproximadamente 350°C, y abarcan bencina ligera o gasolina, nafta, aceite combustible, aceite Diesel y mezclas de los mismos, con los cuales puede estar mezclado también el denominado gas licuado (aceite de gas), que consiste en propano y/o butano licuados.

Es conocido disociar o craquear de forma térmica o catalítica hidrocarburos líquidos, en presencia de vapor de agua y eventualmente de oxígeno o aire, para obtener un gas de síntesis, consistente predominantemente en hidrógeno y monóxido de carbono, o gases de consumo o suministro con mayor poder calorífico, tales como gas de ciudad, o gas de suministro a distancia.

El craqueo oxidante de hidrocarburos con vapor de agua y oxígeno libre necesita o exige oxígeno técnicamente puro, si el gas de craqueo producido debe estar libre de nitrógeno. La necesidad puede constituir frecuentemente una complicación económica. Por otra parte, el craqueo, con acción conjunta de oxígeno libre, presenta la ventaja de que no necesita ninguna aportación indirecta



ta de calor y se puede realizar en sencillos hornos de cuba.

5 El craqueo de hidrocarburos solo con vapor de agua, es decir excluyendo oxígeno libre, necesita generalmente una aportación indirecta de calor, y por lo tanto se realiza predominantemente en hornos tubulares. Se utiliza preferiblemente para la fabricación de gases de craqueo exentos de nitrógeno.

10 Para la fabricación de gas con alto poder calorífico, por ejemplo gas de ciudad o gas de suministro a distancia, se conocen procedimientos de dos etapas, en los cuales en la primera etapa, los hidrocarburos líquidos son hechos reaccionar con oxígeno y vapor de agua, y en la segunda etapa, el gas de craqueo de la primera
15 etapa es hecho reaccionar con cantidades adicionales de hidrocarburos, y eventualmente con vapor de agua.

También es conocido pulverizar hidrocarburos inferiores, por ejemplo bencina ligera en gases más calientes ricos en hidrógeno, a presión normal o elevada y producir de esta manera un gas con calidad apropiada
20 para gas de ciudad (carburación en caliente).

En este procedimiento existe el peligro de una formación indeseable de subproductos. Como productos de descomposición térmica, se forman hidrocarburos insaturados y aromáticos. Además, se favorece la formación de
25 carbono libre (negro de humo). El peligro de la formación de negro de humo resulta tanto mayor, cuanto mayor debe ser el poder calorífico del gas producido.

Un objeto muy actual es la conversión de hidrocarburos líquidos en gases ricos con alto contenido de
30 4.7.67



metano, por encima de 50% en volumen. Para la distribución a gran escala de los gases de consumo o de suministro tiene un gran interés económico el hecho de poder transportar, con la unidad de volumen de gas, un poder calorífico lo más alto posible.

A partir de la DAS 1.180.481, se conoce un procedimiento para la producción de gases ricos en metano a partir de hidrocarburos con 4 a 10 átomos de carbono por molécula, en el cual los hidrocarburos son calentados hasta 350-500°C, a presión normal o elevada, en mezcla con vapor de agua, y son conducidos seguidamente sobre un catalizador que contiene níquel, cuya temperatura se ajusta a un valor de temperatura de 400 a 550°C, mediante el calor de reacción positiva. Preferiblemente, se deben utilizar en este caso presiones entre 10 y 25 atmósferas absolutas, y una proporción de 2 a 5 partes en peso de vapor de agua por cada parte en peso de hidrocarburos.

Este procedimiento se basa en una sucesión de reacciones, en la cual los hidrocarburos son hechos reaccionar con vapor de agua para obtener principalmente monóxido de carbono e hidrógeno y en parte también para obtener metano y dióxido de carbono. El monóxido de carbono puede formar, además, con el vapor de agua presente, hidrógeno y dióxido de carbono, de acuerdo con la reacción del gas de agua, pero también puede reaccionar con hidrógeno formando metano y dióxido de carbono o vapor de agua. Los hidrocarburos que han de ser craqueados deben consistir para ello en hidrocarburos de bajo punto de ebullición hasta con aproximadamente 5 átomos de carbono. Si se hace reaccionar una mezcla de hidrógeno e hidrocarburos, que se en-



cuentran predominantemente dentro del margen entre C_7 y C_{10} , para mantener la temperatura en el lecho de catalizador, esta mezcla debe ser precalentada, en tal magnitud que al mismo tiempo, independientemente de la cantidad -
5 añadida de vapor de agua ya se establecen reacciones de craqueo térmico, que disminuyen la capacidad de reacción de la mezcla de partida y la actividad del catalizador, forman materiales que se polimerizan, y finalmente conducen a la formación de negro de humo.

10 Al aumentar la temperatura de precalentamiento de los materiales de partida, se favorecen en el lecho de catalizador las reacciones endotérmicas, en las que resultan monóxido de carbono e hidrógeno, lo cual conduce a un descenso de temperatura en el lecho de catalizador. Este
15 descenso favorece, sin embargo, con el exceso relativo de monóxido de carbono, la reacción de Boudouard, que es activada por los catalizadores ricos en níquel de forma indudablemente más fuerte que la reacción homogénea del gas de agua, y causa la formación de carbono libre (negro
20 de humo) y dióxido de carbono.

Cuanto mayor es el número promedio de átomos de carbono del hidrocarburo empleado, con tanta mayor facilidad aparecen las reacciones secundarias difícilmente controlables, que conducen a la formación de polímeros y negro de humo, las cuales disminuyen fuertemente la duración
25 del catalizador.

Los estudios experimentales han mostrado que ya cuando se evaporan y precalientan hidrocarburos líquidos hasta de C_{10} , se establecen reacciones indeseables de craqueo, si las paredes tubulares que transmiten el calor del
30



10

cambiador de calor adquieren temperaturas por encima de 500°C.

5 Cuanto más altos se encuentran los márgenes de ebullición de la mezcla empleada de hidrocarburos, tanto más bajo se encuentra el límite de temperatura, por encima del cual se establecen reacciones de craqueo térmico.

10 Se ha propuesto hacer reaccionar con vapor de agua mezclas de hidrocarburos con 3 a 10 átomos de carbono por molécula, en presencia de catalizadores que contienen níquel o cobalto, conduciendo la mezcla de hidrocarburos y vapor de agua sobre un catalizador de menor actividad, mantenido entre 450°C y 550°C, antes de ser hecha reaccionar completamente en presencia de un catalizador activado.

15 Para el caldeo del catalizador de menor actividad, indirectamente calentado, se utiliza el vapor de agua obtenido en el procedimiento, el cual en primer lugar es recalentado y conducido a través del lado del horno tubular que desprende calor, en el cual está dispuesto el catalizador que ha de ser calentado, antes de ser mezclado con los hidrocarburos que han de ser craqueados.

20 En este procedimiento, se puede mantener con toda seguridad fuera del campo en que se forman las polimerizaciones y la formación de negro de humo, a la reacción de hidrocarburos con 10 átomos de carbono como máximo por molécula, y vapor de agua.

25 Esto ya no se aplica para fracciones de hidrocarburos superiores, por ejemplo con un límite superior



de ebullición de 350°C y un número de átomos de carbono hasta de 30, por ejemplo para calidades del tipo de aceite Diesel y aceite combustible.

5 Es conocido, que una adición de hidrógeno a la mezcla de partida de hidrocarburos y vapor de agua puede disminuir esencialmente el peligro de la formación de negro de humo.

10 Se ha encontrado, que se pueden hacer reaccionar con vapor de agua, para obtener gases ricos en metano, hidrocarburos líquidos superiores con un número promedio de aproximadamente 20 átomos de carbono con un límite superior de ebullición hasta de 350°C, en presencia de cantidades relativamente más pequeñas de hidrógeno, después de un precalentamiento hasta como máximo de 350°C, en presencia de catalizadores de hidrocrqueo o disociación hidrogenante, 15 a temperaturas de como máximo 450°C, sin que se llegue a la formación de subproductos líquidos y de negro de humo.

El objeto del invento es un procedimiento para la fabricación de gases ricos en metano por craqueo catalítico con vapor de agua, de hidrocarburos que tienen un 20 límite superior de ebullición hasta de aproximadamente 350°C y un número promedio de 10 a 25 átomos de carbono, bajo presión normal o elevada y a temperaturas por debajo de 550°C.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizado porque se añade hidrógeno, de manera conocida, a la mezcla de partida de hidrocarburos y vapor de agua, y porque la mezcla de partida que contiene hidrógeno, después de ser precalentada hasta como máximo 350°C, es hecha reaccionar a una temperatura de reacción de como máxi - 30



mo 450°C, en presencia de un catalizador hidrogenante.

Catalizadores apropiados son los catalizadores de soporte que, sobre un material de soporte de alúmina o silicato de magnesio y aluminio, contienen como
5 componente activo 20 a 60% en peso de níquel o cobalto, y como componente activador pueden contener 0,01 a 0,1% de platino o paladio.

Ya que estos catalizadores son sensibles al - azufre, es conveniente conducir la mezcla de partida,
10 que ya contiene hidrógeno, sobre una masa desulfuradora de por sí conocida, por ejemplo óxido de zinc u óxido de hierro.

Para mantener la temperatura de precalentamiento, especialmente para evitar superar la temperatura límite superior sobre la que se establecen craqueos térmicos, es conveniente realizar el precalentamiento de la
15 mezcla de partida, que ya contiene hidrógeno, por intercambio de calor con el gas producto, todavía caliente, que sale del reactor. De esta manera se logra que el medio de
20 caldeo no se encuentre esencialmente a una temperatura de 100°C mayor que la de la mezcla de partida que ha de ser calentada.

La cantidad a añadir de hidrógeno, activa para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento,
25 to, es comparativamente pequeña. Por cada kilogramo de los hidrocarburos empleados, se añaden 0,1 a 0,8 m³ en condiciones normales de hidrógeno.

Para la introducción del hidrógeno, se pueden utilizar gases que contienen hidrógeno, que contienen al
30 menos 20% en volumen de H₂, por ejemplo gas de coquería,



gas de escape de refinería o similares. Eventualmente, una pequeña corriente parcial del gas producto bruto puede ser craqueada de manera conocida en un horno tubular hasta un alto contenido de hidrógeno.

5 Mediante el invento, los hidrocarburos de mas alto punto de ebullición, por ejemplo aceites combustibles o aceites Diesel, que hasta ahora eran considerados como poco apropiados para un craqueo para obtener gases de consumo o suministro con alto poder calorífico excluyendo oxígeno, son hechos apropiados para una transformación a gases ricos en metano, y además a temperaturas sorprendentemente bajas. Esto es una consecuencia de la pequeña cantidad añadida de hidrógeno. Esta medida permite además disminuir considerablemente el contenido de vapor de agua en la mezcla de partida. De esta manera, se disminuye esencialmente el punto de rocío o condensación del gas producto. Por lo tanto, al enfriar el gas, el condensado acuoso precipita solo a temperaturas más bajas, lo cual significa, para un material dado de los aparatos, una disminución del peligro de corrosión.

10

15

20

En los dibujos se representa a título de ejemplo el esquema de flujo de una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento.

El esquema de flujo contiene todas las etapas del procedimiento, en las cuales se aprovecha el calor sensible del gas producto caliente para precalentar los materiales de partida.

25

El reactor de craqueo, propiamente dicho, que es un horno de cuba relleno con el catalizador, está designado por el número 1. La conducción de descarga del gas pro-

30



ducto, que conduce, a través de un cierto número de cambiadores de calor y etapas de tratamiento de gas, al almacenamiento o a la utilización, está designada generalmente por el número 2.

5 A continuación del reactor de craqueo, hasta llegar a la utilización o empleo del gas producto, se encuentran el recalentador de vapor de agua 3, el evaporador 4 para la evaporación de los hidrocarburos empleados y para el recalentamiento del hidrógeno, el calentador de agua de alimentación 5, el precalentador de bencina 6, el precalentador de agua de alimentación 7, una
10 instalación de absorción 8 para separar por lavado el dióxido de carbono, que solamente se incluye en caso de necesidad, un refrigerador de gas 9 y un secador de gas
15 10. Con el número 11 se designa a un desgasificador del agua de alimentación y con el número 12 se designa a una caldera de vapor de agua, calentada con aceite combustible, procedente de la conducción 13.

 A través de la conducción 14, la mezcla de hidrocarburos que ha de ser craqueada es conducida al precalentador 6, y desde éste, a una temperatura de 160°C
20 llega al precalentador 4 por la conducción 15, en la cual se mezcla también el hidrógeno procedente de la conducción 16. La mezcla calentada de vapor de hidrocarburos e hidrógeno
25 llega al reactor de craqueo 1 por la conducción 17, a una temperatura de aproximadamente 330 a 350°C.

 Desde la conducción 18 se introduce agua de alimentación a la temperatura ambiente, en el precalentador 7, desde éste se conduce al desgasificador 11 por la conducción 19 a una temperatura de aproximadamente 100°C, y des-



de este se conduce por la conducción 20 al calentador de agua de alimentación 5, y desde éste es conducida por la conducción 21 a la caldera de vapor de agua 12. La caldera de vapor de agua produce vapor de agua a 227°C y 27 atmósferas absolutas.

Este es conducido por la conducción 22 al calentador 3, y desde este es conducido por la conducción 23 a la entrada del reactor de craqueo 1.

El gas rico producido abandona el reactor 1 a 450°C y bajo una presión de aproximadamente 20 atmósferas absolutas. Antes de separar por lavado el dióxido de carbono, tiene una temperatura de aproximadamente 160°C y un contenido de dióxido de carbono de 15 a 20% en volumen. Caso de que se utilice el gas con este contenido de CO₂, puede desaparecer la etapa de absorción 8.

Para la explicación adicional del invento servirán los siguientes ejemplo.

Ejemplo 1.- A una mezcla de bencina y aceite combustible, con un margen de ebullición de 35 a 300°C y un número promedio de 20 átomos de carbono, se añadieron 2,75 kg de vapor de agua por cada kg de mezcla de hidrocarburos. Para una temperatura de reacción de 480°C en el lecho de catalizador, esta mezcla de partida debe ser precalentada hasta 460°C. En este caso aparecieron craqueos térmicos, por causa de los cuales en la bencina empleada subió el contenido de materiales aromáticos desde 1,3 hasta 6,8% en volumen, y el contenido de olefinas desde 0,7 hasta 4,2% en volumen, y disminuyó correspondientemente el contenido de parafinas y naftenos. Sin embargo, las parafinas y

4.7.67



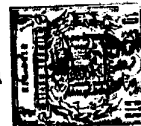
los naftenos son especialmente apropiados para el craqueo con vapor de agua, ya que pueden ser hechos reaccionar a temperaturas de reacción más bajas sin formación de negro de humo, que por su parte conduce a la destrucción del catalizador.

El catalizador contiene 40% en peso de níquel metálico sobre un soporte de silicato de aluminio y magnesio con un tamaño de grano de aproximadamente 5 mm. El reactor fué hecho funcionar durante 1200 horas a una temperatura de salida del gas de 480°C y a 20 atmósferas manométricas. El gas rico producido tenía la siguiente composición (en seco): CO₂, 23,0 % en volumen; CO, 0,6% en volumen; H₂ 18,4% en volumen; CH₄, 58,00% en volumen; poder calorífico superior 6100 kcal/m³ en condiciones normales.

El gas húmedo de craqueo contenía todavía 130 partes en volumen de vapor de agua por cada 100 partes en volumen de gas seco. Por cada kg de bencina se produjeron 194 m³ en condiciones normales de gas rico seco. Después de una duración del ensayo de 1200 horas, por causa de la formación del negro de humo, la resistencia mecánica del catalizador había disminuído de tal manera, que el catalizador debió ser sustituido o cambiado.

Si a la misma mezcla de partida se añaden 0,3 m³ en condiciones normales de hidrógeno por cada kg de bencina, esta necesita ser precalentada solo hasta 335°C, para lograr ya a una temperatura de reacción de 450°C, en presencia del mismo catalizador, un craqueo completo del hidrocarburo líquido. A esta baja temperatura de precalentamiento no se establece ningún craqueo térmico previo de la bencina.

A la misma presión de reacción de 20 atmósferas



manométricas, resulta un gas rico que contiene más metano, pero menos hidrógeno y dióxido de carbono, que el gas producido sin añadir hidrógeno. Este tiene las siguientes propiedades: CO_2 19,2% en volumen; CO , 0,4% en volumen; H_2 14,6% en volumen; CH_4 65,8% en volumen; poder calorífico superior 6725 kcal/m^3 en condiciones normales. El gas húmedo de craqueo contiene 130 partes en volumen de vapor de agua por cada 100 partes en volumen de gas seco con la precedente composición. Después de 4000 horas de trabajo no se puede observar todavía ningún daño en el catalizador. Por cada kg de bencina se producen $1,85 \text{ m}^3$ en condiciones normales de gas rico seco.

Ejemplo 2.- A una mezcla de hidrocarburos, con el margen de ebullición de 40 a 220°C , se añaden 2,0 kg de vapor de agua y $0,4 \text{ m}^3$ en condiciones normales de H_2 por cada kg. Esta mezcla que contiene hidrógeno necesita ser precalentada solo hasta 250°C , para lograr a una temperatura de reacción de 430°C , un craqueo completo de los hidrocarburos en presencia de un catalizador, que contiene 30% en peso de níquel sobre un soporte de silicato de magnesio y aluminio. Ya que la temperatura de precalentamiento se encuentra solo poco por encima del límite de ebullición de los hidrocarburos, se evita totalmente un craqueo térmico previo.

A una presión de reacción de 20 atmósferas manométricas resulta un gas rico con las siguientes propiedades. CO_2 18,9% en volumen; CO 0,3% en volumen; H_2 9,0% en volumen; CH_4 71,8% en volumen; poder calorífico superior 7100 kcal/m^3 en condiciones normales.

341299



El gas húmedo de craqueo contiene 90 partes en volumen de vapor de agua por cada 100 partes en volumen del gas seco. Por cada kg de bencina se producen 1,74 m³ en condiciones normales de gas rico seco.

5 Despues de un tiempo de trabajo o funcionamiento de 4000 horas, no se puede observar ningún daño en el catalizador.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 3 de Junio de 1966, bajo el n^o M 69.718 IVd/26a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Procedimiento para el craqueo con vapor de agua de hidrocarburos con un límite superior de ebullición hasta de 350°C y un número promedio de 10 a 25 átomos de carbono, en presencia de un catalizador de hidrocraqueo hidrogenante, que contiene níquel sobre un soporte de óxido de aluminio o silicato de magnesio y aluminio, para obtener un gas de craqueo que contiene más de 50% en volumen de metano, caracterizado porque se añade hidrógeno de manera conocida a la mezcla de partida de hidrocarburos y de vapor de agua, y porque la mezcla de partida que con -

20

25



tiene hidrógeno es precalentada hasta 350°C como máximo, y es hecha reaccionar a una temperatura de 450°C como máximo en presencia del catalizador de craqueo hidrogenante.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se introducen en la mezcla de partida 0,1 a 0,8 m³ en condiciones normales de hidrógeno, por cada kg de hidrocarburo.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el último calentamiento de la mezcla de partida que contiene hidrógeno se realiza por intercambio de calor con el gas producto caliente - que sale del reactor.

15 4.- Procedimiento para el craqueo con vapor de agua de hidrocarburos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20 La presente Memoria consta de quince hojas, es criticas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7^o JUL. 1967

Alberto de Elzabur
Por Poder

341299



341299

