

PATENTE DE INVENCION

Ref: I.C.I. Case No. B. 19427.

26



34 2329

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento y aparato para hacer reaccionar catalíticamente un hidrocarburo".

Solicitante: **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED**, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la transformación de hidrocarburos, en el que un hidrocarburo de partida se hace reaccionar catalíticamente con una mezcla de uno o más óxidos de carbono, hidrógeno y vapor, y proporciona una mejo

5.

342329 - 2 -



ra por la cual la formación de sub-producto carbonoso se disminuye o impide, y a un aparato en el que puede realizarse satisfactoriamente el procedimiento perfeccionado.

5. De acuerdo con este invento se proporciona un procedimiento para hacer reaccionar catalíticamente un hidrocarburo de partida con una mezcla gaseosa de uno o más óxidos de carbono, hidrógeno y vapor a temperatura elevada, para obtener un gas que contenga metano, en el que el
10. hidrocarburo de partida se inyecta en una mezcla gaseosa, se mezcla con ella, y la mezcla total se pone en contacto con el catalizador, caracterizado por que el tiempo medio que transcurre entre la inyección del hidrocarburo de partida y su contacto con el catalizador, es suficientemente
15. corto para que, antes de llegar al catalizador, se craquee o pirolíce a presión, menos del 20% del hidrocarburo.

- El procedimiento a que este invento se refiere, es especialmente aplicable para la producción de gases combustibles de contenido de metano apreciable (por ejemplo superior al 10 % y especialmente superior al 25 %, sobre la base de "gas sacco") como se describe en la Solicitud pendiente nº 50,630/63 y en la Memoria de la Patente nº 1,032,753, de los mismos solicitantes. En el
20. procedimiento a continuación descrito, se prepara en una primera etapa (transformación primaria) un gas que
25. contenga hidrógeno, vapor, óxidos de carbono y metano, haciendo reaccionar vapor con un hidrocarburo líquido o gaseoso que contenga por lo menos 2 átomos de carbono en la molécula, y un punto de ebullición, a la presión
30. atmosférica, de hasta 350°C, a una temperatura de reac-

342329

- 3 -



- ción de, como mínimo, 650°C, por ejemplo 680 a 820°C.
- A la mezcla gaseosa así producida se le añade más hidrocarburo, con preferencia hasta un 30 % de la introducción total, y la mezcla total se hace pasar sobre un
5. catalizador a una temperatura del orden de 450 a 800°C, especialmente 600 a 750°C. La presión, como mínimo, es de 7 kg/cm², con preferencia, de 17,50 a 42 kg/cm².
- El tiempo transcurrido, anteriormente citado, que a continuación se denominará "tiempo de mezcla", es,
10. con preferencia inferior a 0,2 segundos y puede ser menor todavía, por ejemplo de 0,04 a 0,1 segundo pero no es recomendable exponerse a las dificultades de trabajo de tiempos de mezcla inferiores a 0,02 segundo aproximadamente.
15. Se comprenderá que la composición de la mezcla gaseosa total afectará el efecto térmico total de las reacciones que se realicen en ella sobre el catalizador; así, con adiciones relativamente pequeñas de hidrocarburo de partida, el calor de "metanización" de los óxidos
20. de carbono e hidrógeno, no se utilizará del todo en la reacción hidrocarburo-vapor, y aparecerá como un aumento de temperatura, pero con adiciones suficientemente grandes de hidrocarburo y posiblemente también de más vapor, el calor necesario para la reacción hidrocarburo-
25. -vapor será superior al que puede proporcionar la reacción de metanización, y por tanto se tomará del calor sensible de la mezcla, de tal modo que se producirá un descenso de temperatura. Se prefiere que la mezcla sea tal que mantenga la temperatura del gas que abandona el
30. catalizador, superior a 600°C.

342329



26 JUN 1957

5. Como resultado de la brevedad del tiempo antes de que el hidrocarburo y la mezcla gaseosa lleguen al catalizador, no solamente no existe una descomposición térmica prácticamente no-homogénea del hidrocarburo y formación consiguiente de carbono, si no que, además, la temperatura de la mezcla total que penetra en el catalizador se mantiene en su nivel deseado. Con un tiempo superior, por ser endotérmica la descomposición térmica, habría disminuido la temperatura y posiblemente habría aumentado el peligro de formación de carbono en el catalizador.

10. El proceso resulta especialmente aplicable a los hidrocarburos de partida de punto de ebullición superior a 30°C , por ejemplo hasta 350°C , y en especial del orden de $30-220^{\circ}\text{C}$. Otros hidrocarburos de partida, tal como "gas de petróleo licuado" (especialmente propano y butano) y gases de refinerías, son también de uso posible.

20. Este invento proporciona también un aparato, para la aplicación del procedimiento, constituido por un recipiente de reacción que contiene una o más capas o lechos de catalizador y está provisto de medios de entrada para la ^{mezcla}gaseosa, hidrocarburo de partida u opcionalmente, mayor cantidad de vapor, caracterizado por que el paso de la mezcla gaseosa total entre el punto de inyección del hidrocarburo de partida y el lecho o capa de catalizador, se realiza a través de pasos estrechos en grado suficiente para producir prácticamente la mezcla homogénea del hidrocarburo y de la mezcla gaseosa, como resultado de la turbulencia a la velocidad de circula-

25.

30.



ción de la mezcla total.

342329

- Con preferencia, la turbulencia se aumenta invectando un componente de la mezcla gaseosa total, con un ángulo pronunciado, (por ejemplo un ángulo recto) con respecto a la dirección de circulación del otro componente o componentes de la mezcla. Por este medio, los pasos de mezcla puedan ser más cortos o en menor número, o las dos cosas a la vez, simplificandose así la construcción del aparato.
- 5.
10. Los pasos estrechos pueden ser regulares (por ejemplo mediante una disposición de tubos paralelos) o al azar (por ejemplo por medio de la empaquetadura en anillo de la zona de mezcla) o más preferentemente, una combinación de los dos tipos; así, este invento incluye aparatos susceptibles de mantener la empaquetadura de anillo necesarias para completar la mezcla hasta el grado deseado de homogeneidad. Si se emplea una disposición de tubos paralelos, el número y los diámetros de los mismos han de ser tal que no se precise una velocidad demasiado grande del gas; de lo contrario el lecho apisonado o la capa de catalizador puede desplazarse. Si se emplea una empaquetadura en anillo, los anillos pueden tener, ventajosamente alguna actividad catalítica; sin embargo, en el proceso de este invento es corrientemente conveniente que la mayoría del lecho de catalizador se encuentre en forma de pequeños nódulos para hacer máxima la superficie activa del catalizador.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Las formas preferidas del aparato de acuerdo con este invento, o para usarse en el proceso del mismo, se representa en las figuras 1 y 3 en corte vertical, y en

- 6 -
342329

20



las figuras 2 y 4 en corte horizontal por la línea A-A de las figuras 1 y 3, respectivamente.

- El recipiente de reacción representado en las figuras 1 y 2, tiene paredes 10 de acero, y pasos de entrada 12; tanto las paredes como los pasos de entrada, están revestidos con una capa 14 de hormigón refractario de espesor conveniente. Las paredes 10 del recipiente están rodeadas por un revestimiento acuoso 16 que sirve para mantener frías las paredes citadas, de tal modo que mantengan el revestimiento 14 de hormigón sometido a compresión. Las pasos de entrada 12 se dirigen al distribuidor que consiste en una caja plana cilíndrica cuya cubierta superior es la placa tubular 18 perforada en 20. (Toda la placa tubular esta perforada, pero en la fig. 2 solo se representan 4 perforaciones). La caja tiene también vástagos de entrada 22 que conducen desde un cabezal 24 y terminan coaxialmente inmediatamente en la entrada del extremo interno de los vástagos de salida 26 que retroceden desde aberturas 20. Cada vástago de salida tiene una restricción 28. La caja no tiene más salidas que por medio de los espacios anulares entre los vástagos de entrada y de salida 22 y 26. El cabezal 24 tiene una entrada 30 y se encuentra térmicamente aislado, por una empaquetadura 32 de lana mineral comprimida.
5. En funcionamiento, el espacio superior de la caja se llena con piezas moldeadas de catalizador; la parte divergente del recipiente se llena con anillos catalizadores de, por ejemplo, 15-18 mm de diámetro, 12-18 mm de longitud, y 6-8 mm de diámetro del orificio, para proporcionar una reducida caída de presión, y la parte
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



342329

- superior a ésta, con nódulos pequeños (por ejemplo 3-12 mm de longitud y diámetro, especialmente alrededor de 5-6 mm). A través de los pasos de entrada 12, se introduce en la caja una primera mezcla de gas para la transformación, que contiene óxidos de carbono, hidrógeno, metano y vapor, a 750°C, que sale por los vástagos de salida 26. Al mismo tiempo, se introduce una mezcla de vapor de nafta y vapor, a 400°C en el cabezal 24, del que sale por los vástagos de entrada 22. La velocidad de la mezcla de gas que pasa a través de los vástagos de salida 26, es suficiente para asegurar que la mezcla saliente es practicamente homogénea. El tiempo medio que tarda la mezcla en atravesar los vástagos de salida, para las condiciones del ejemplo, es el siguiente:

Vástago		Tiempo segundos
Longitud mm.	Diámetro mm.	
508	44,45	0,14
254	50,80	0,12
254	39,69	0,06

15. ≠ - Eran vástagos de sección cuadrada de 50,80 mm de lado.

20. El recipiente de reacción representado en las figuras 3 y 4, es de la misma construcción general pero se halla dotado de un sistema de mezcla distinto. Los pasos principales de entrada 12, están preparados con lumbresas 34 diametralmente alineadas, también revestidas de



342329

hormigón que conducen al interior de los espacios 36 alrededor de parte de la periferia del cilindro perforado 38. La superficie del cilindro situada inmediatamente frente a los pasos de entrada 12, no está perforada.

5.

En funcionamiento, de este recipiente de reacción, el cilindro, la parte cónica de dicho recipiente situada por encima del cilindro, y el espacio muerto 40 de la parte inferior, se llenan con anillos de catalizador. La parte superior a la parte cónica del

10.

recipiente está lleno de nódulos pequeños. El gas primario de transformación a 750°C, que contiene óxidos de carbono, hidrógeno, metano y vapor, se introduce a través de los pasos de entrada 12, y la mezcla de vapor de nafta y vapor, se inyecta a través de las lumbreras 34. La mezcla es prácticamente homogénea en el momento en que penetra en el espacio alrededor del cilindro perforado. El tiempo transcurrido entre la inyección del hidrocarburo y el vapor y el contacto del catalizador con la mezcla, es de 0,06 segundos, para las condiciones siguientes, clásicas para un recipiente utilizado en la preparación de gas de población, normal, de 500 B.Th.U.

15.

El tiempo transcurrido entre la inyección del hidrocarburo y el vapor y el contacto del catalizador con la mezcla, es de 0,06 segundos, para las condiciones siguientes, clásicas para un recipiente utilizado en la preparación de gas de población, normal, de 500 B.Th.U.

20.

El tiempo transcurrido entre la inyección del hidrocarburo y el vapor y el contacto del catalizador con la mezcla, es de 0,06 segundos, para las condiciones siguientes, clásicas para un recipiente utilizado en la preparación de gas de población, normal, de 500 B.Th.U.

Presión	27,65 kg/cm ²
Velocidad de corriente del gas primario de transformación a 27,65 kg/cm ²	1,9 m ³ /hora
Diámetro de cada uno de los pasos de entrada 12	133,35 mm
Velocidad de corriente de la mezcla nafta vapor a 27,65 kg/cm ²	2,1 m ³ /hora

342329

S. S. JUN.



Diámetro de cada una de las 4 to-
beras 34 2,54 cm

Longitud del paso de entrada 12,
después de las lumbreras 34 482,60 mm

En una forma distinta de los recipientes de reacción, según las figuras 3 y 4, la entrada de gas está en la parte superior. Esto resulta especialmente conveniente ya que permite el examen del dispositivo de mezcla sin separar gran parte del catalizador. Si éste se contrae durante el uso, el catalizador primitivamente no usado del espacio 40, puede desplazarse hacia abajo, para mantener lleno el espacio del catalizador principal.

- 5.
- 10. EJEMPLO - Un gas primario para su transformación, de la composición centesimal siguiente, en volumen: 16,3 de CO₂; 9,4 de CO; 59,2 de H₂ y 15,1 de CH₄, se obtuvo haciendo reaccionar un destilado de petróleo de destilación directa vaporizado y prácticamente sin azufre, hirviendo a temperaturas de 30-170°C, con vapor (relación de vapor 3,0 milésimas de vapor por átomo de carbono) a una presión de 28 kg/cm² en un horno de tubo exteriormente calentado. El catalizador era un catalizador de níquel (77 % peso/peso)-magnesia-caolín aluminoso-cemento-potasa en forma de anillos como se describe en la Memoria de la Patente Británica nº 1,003,702. La temperatura del gas al salir del horno era de 750°C. En este gas se inyectó más vapor destilado (87 % del introducido con el material de transformación primario) y vapor (24,6 % del introducido con
- 15.
- 20.
- 25.



342329

- el material de transformación primario), ambos previamente calentados a 400°C . La mezcla resultante (temperatura 640°C) se hizo pasar sobre un catalizador nodular del mismo tipo, pero que contenía 32,5 % de níquel.
5. Sobre este catalizador, los óxidos de carbono reaccionaron exotérmicamente con hidrógeno para proporcionar metano, y el destilado añadido reaccionó endotérmicamente con el vapor, para proporcionar carbón y óxidos e hidrógeno; las dos reacciones eran prácticamente iguales en efecto térmico. La temperatura de salida era de 688°C , y el gas producto tenía la composición volumétrica centesimal siguiente: 16,5 de CO_2 ; 8,4 de CO ; 42,5 de H_2 y 32,6 de CH_4 .
10. Cuando el punto de inyección del destilado estaba 1,372 m, antes del lecho de catalizador nodular, se observaba que se formaba carbón lentamente sobre el catalizador, de tal modo que después de 66 horas de funcionamiento, fue preciso interrumpir el trabajo. Cuando cualquiera de los dispositivos de distribución del tipo representado en los dibujos se utilizaba con un tiempo de permanencia de 0,2 segundos, se observaba que la temperatura del gas al llegar al catalizador, había descendido desde los 640°C iniciales a 620°C , que es inferior al valor crítico calculado para la formación de carbono y corresponde a la destilación destructiva termina de alrededor de 12 % del destilado introducido en esta etapa.
20. Al utilizar un sistema distribuidor modificado, en el que el tiempo de permanencia era inferior, la temperatura del gas se reduce en menor proporción, como sigue:
- 25.

342329

26



<u>Tiempo de permanencia</u>	<u>% de destilación destructiva térmica</u>	<u>Descenso de temperatura °C</u>
0,2	12	15,5
0,15	9	11,6
0,1	6	7,75
0,05	3	3,9

indicando que se realiza una destilación destructiva térmica apreciablemente inferior.

- N O T A -

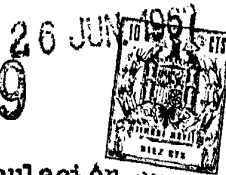
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patentes presentadas en Inglaterra con fecha 28 de junio de 1.966, que fué completada el 19 de mayo de 1967, bajo el número 28974/66; acogíendose por lo 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 Y APARATO PARA HACER REACCIONAR CATALITICAMENTE UN HIDROCARBURO"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1a.- Procedimiento para hacer reaccionar catalíticamente un hidrocarburo alimentado con una mezcla gaseosa de 1 ó más óxidos de carbono, hidrógeno y vapor



26 JUN 1957

- a temperatura elevada, para proporcionar un gas que contenga metano, y en el que el hidrocarburo de partida se inyecta en la mezcla gaseosa, se mezcla íntimamente con ella, y la mezcla total se pone a continuación en contacto con el catalizador, caracterizado porque el tiempo medio que transcurre entre la inyección del hidrocarburo de partida y su contacto con el catalizador, se acorta lo suficiente para que menos del 20 % del hidrocarburo se cracrice térmicamente antes de llegar al catalizador.
5. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo transcurrido es inferior a 0,2 segundos.
10. 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura del gas que abandona el catalizador es superior a 600°C.
15. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo de partida hierve entre 30 y 220°C.
20. 5ª.- Aparato para la realización del procedimiento de las reivindicaciones 1 a 4, compuesto de un recipiente de reacción, que contiene una o más capas de catalizador, y que se equipa con medios de entrada para mezclas gaseosas, hidrocarburo de partida y, opcionalmente, nuevo vapor, caracterizado porque el paso de la mezcla gaseosa total entre el punto de inyección del hidrocarburo de partida y la capa de catalizador, se realiza a través de pasos suficientemente estrechos, para obtener una mezcla prácticamente homogénea del hidrocarburo y
25. de la mezcla de gases, como resultado de la turbulencia
- 30.

342329



que se forma a la velocidad de circulación de la mezcla total.

5. 6a.- Aparato según reivindicación 6, caracterizado porque se disponen medios a través de los cuales un componente de la mezcla gaseosa total se inyecta con un ángulo brusco en el otro componente o componentes de la mezcla.

10. 7a.- Aparato según reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque se dispone una combinación de pasos regulares y al azar, estrechos.

15. 8a.- Aparato según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque un recipiente de reacción se dota de medios para la mezcla de distintos gases, y de medios para mantener el anillo de empaquetadura necesario a fin de completar la mezcla hasta el grado deseado de homogeneidad.

20. 9a.- "Procedimiento y aparato para hacer reaccionar catalíticamente un hidrocarburo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

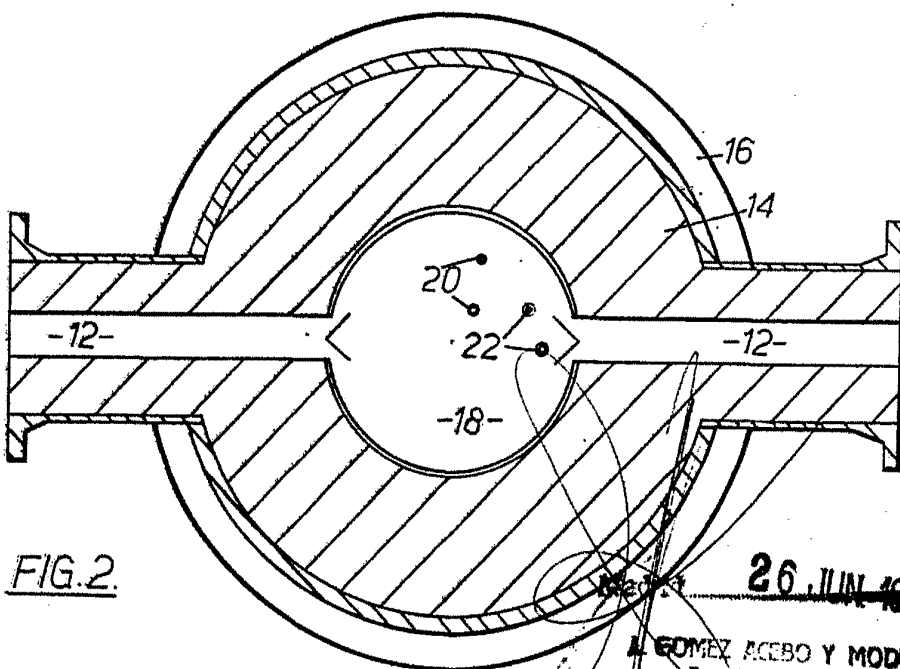
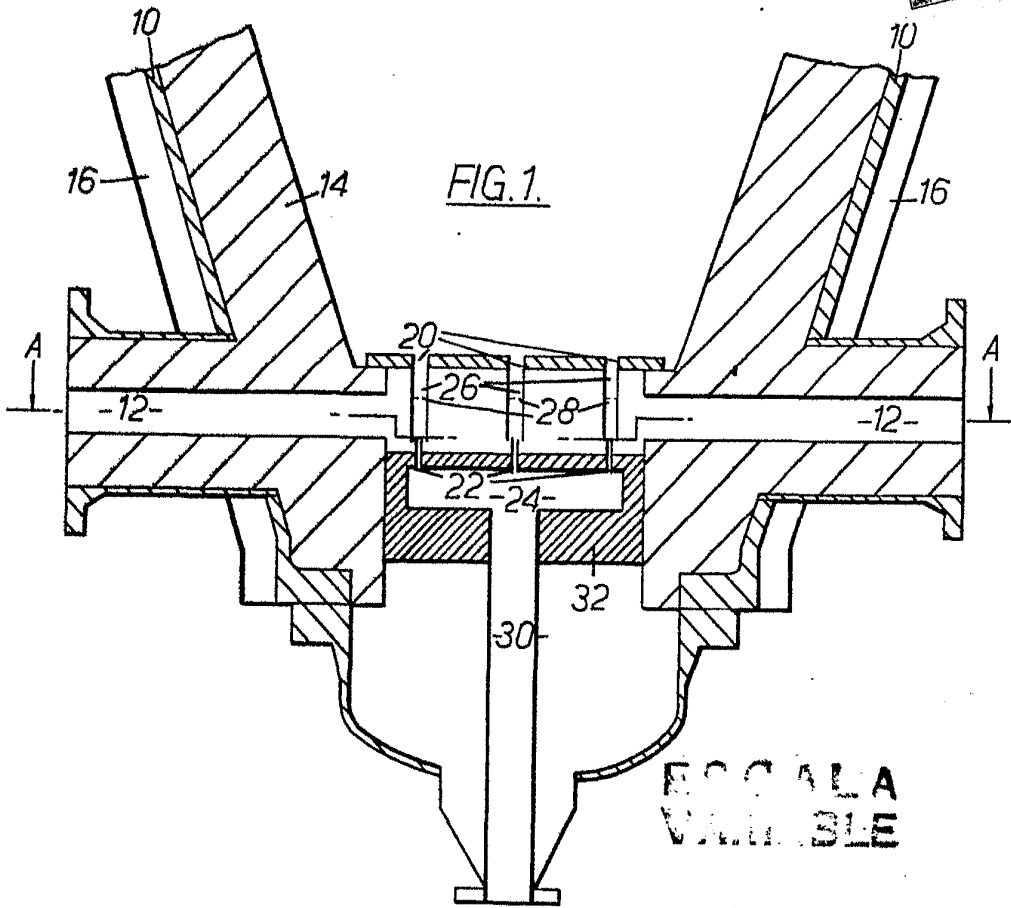
Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. G. ...
S. ...

342329

26 JUN 1967



26 JUN 1967
A. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Ingeniero: F. Hernandez Ruiz

342329

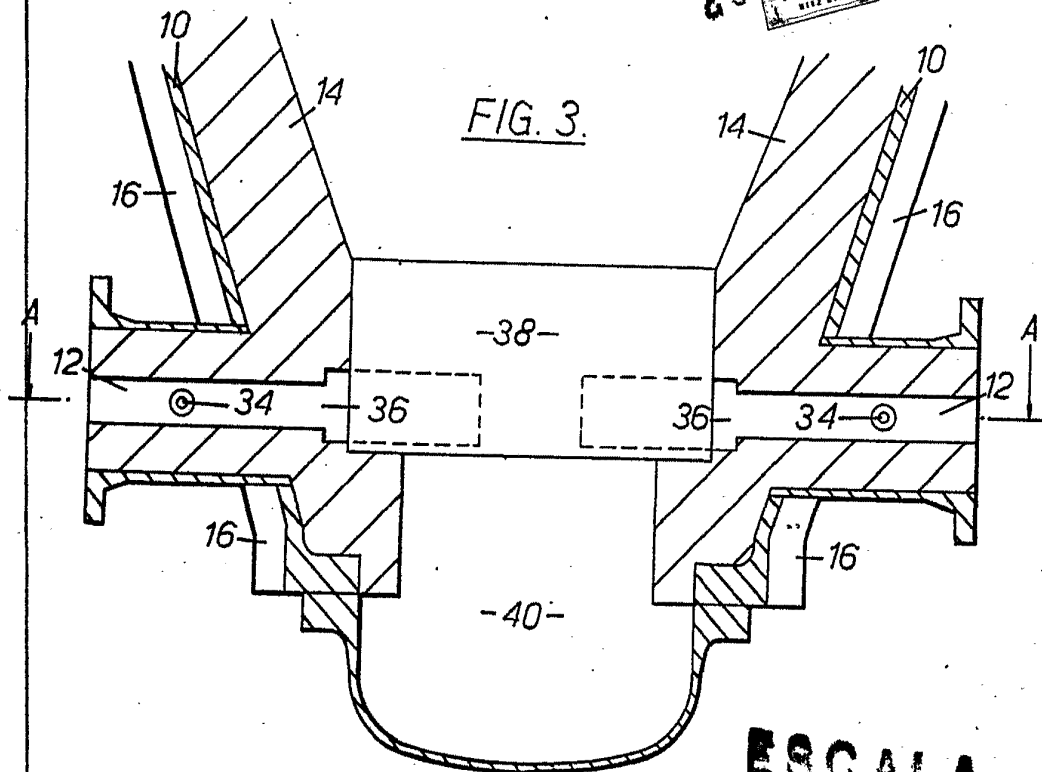


FIG. 3.

ESCALA
VARIABLE

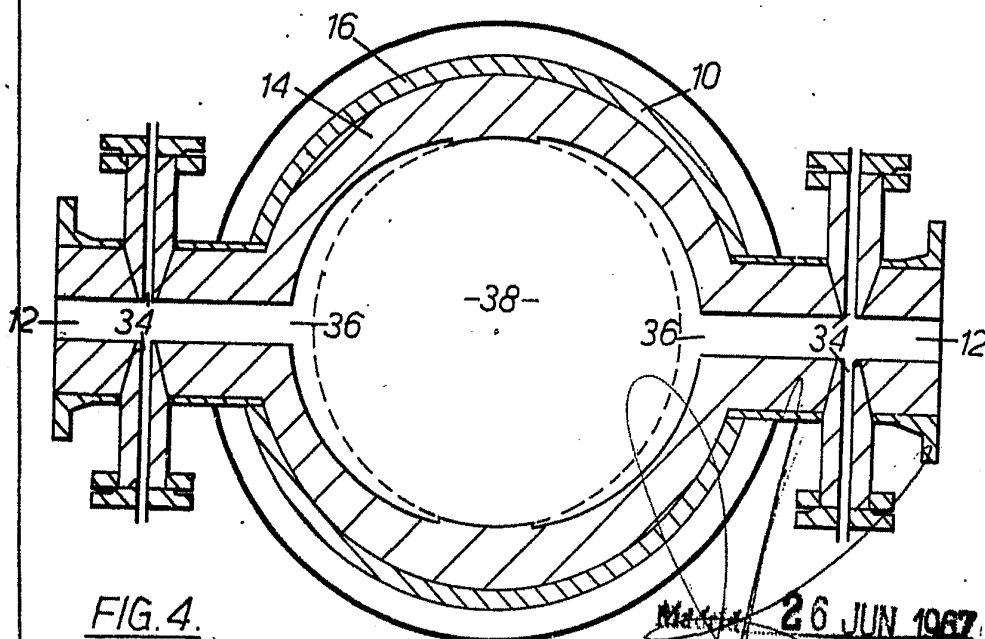


FIG. 4.

26 JUN 1967

A. GOMEZ ACEBO Y MODRY
c. de Firmas: F. Hernández P. B.