

P.- 35.582

A Nr.: 5189

343372

Memoria descriptiva

18

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / de nacionalidad ~~de nacionalidad~~ alemana

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GASES RICOS EN
METANO"

1967

El invento concierne a un procedimiento para la fabricación de un gas rico en metano susceptible de ser intercambiado por gas natural, por craqueo catalítico con vapor de agua de hidrocarburos líquidos.

5 Como gases ricos en metano, susceptibles de ser intercambiados por gas natural, se han de entender los que contienen por lo menos 90% en volumen de metano y prácticamente nada de hidrógeno. Pueden contener una cierta proporción de dióxido de carbono, pero deben estar exentos de
10 monóxido de carbono.

 Como hidrocarburos líquidos han de entenderse los que tienen un límite de ebullición superior de 350°C y un número máximo de átomos de carbono de aproximadamente 30. Abarcan la nafta, el aceite pesado o gas oil, el
15 aceite Diesel, el aceite combustible ligero y mezclas de los mismos, a los cuales se pueden añadir también bencina ligera o gasolina y/o el denominado gas licuado (Gasol) que consiste en propano y butano.

 Es conocido craquear con vapor de agua y oxígeno, hidrocarburos líquidos, especialmente los que tienen
20 márgenes de ebullición más altos superiores a 200°C, para obtener gases que consisten predominantemente en monóxido de carbono e hidrógeno, que contienen además una considerable proporción de dióxido de carbono y también pueden
25 tener un cierto contenido de metano.

 Cuando estos gases deben ser utilizados como gas de abastecimiento o suministro, por ejemplo como gas de ciudad o gas de suministro a distancia, pueden tener también un cierto contenido de nitrógeno. En este caso, el
30 oxígeno libre puede haber sido incorporado al menos en

343372



parte en forma de aire. La regulación de la potencia calorífica, la densidad y similares, según las normas que rigen para el gas de ciudad y el gas de suministro a distancia, puede tener lugar por mezcla o adición de hidrocarburos al gas de craqueo frío o caliente, en la manera conocida como carburación en caliente o carburación en frío.

5

Cuando estos gases deben servir como gas de síntesis, por ejemplo para la síntesis de metanol o la síntesis de amoníaco, no deben contener nada de nitrógeno y lo menos posible de metano. El oxígeno libre es producido entonces por descomposición del aire con una pureza superior a 96%.

10

La instalación de producción de oxígeno necesaria en ambos casos puede constituir una dificultad o carga económica. La ventaja de este procedimiento consiste en que trabaja en reactores de catálisis, es decir en simples hornos de cuba y sin aportación indirecta de calor.

15

El craqueo de hidrocarburos líquidos solo con vapor de agua exige una aportación indirecta de calor, y por lo tanto se realiza en los hornos tubulares conocidos, que contienen el catalizador en tubos barridos o rodeados por gases de combustión calientes. Estos procedimientos, en la fabricación de gases de síntesis que consisten predominantemente en CO y H₂, que exigen temperaturas por encima de 550°C, plantean al material del horno tubular muy altas exigencias.

20

25

Para la fabricación de gases de craqueo con una calidad adecuada para gas de ciudad, es decir con una potencia calorífica de aproximadamente 4500 kcal./m³ en condiciones normales, que necesitan un cierto contenido de

30



5 metano, por craqueo catalítico con vapor de agua de hidrocarburos líquidos, se conocen procedimientos en los que los materiales de partida o sus mezclas son precalentados hasta una temperatura tan alta, que el craqueo catalítico se puede realizar en un horno de contacto sin aportación adicional indirecta de calor.

10 La DAS 1.180.481 describe uno de dichos procedimientos para la producción de gases que contienen metano, a partir de mezclas de hidrocarburos predominantemente parafínicos, que contienen en promedio 4 a 10 átomos de carbono por molécula. En este procedimiento, los hidrocarburos en forma de vapor con 1,5 a 5 partes en peso de vapor de agua por cada 1 parte en peso de hidrocarburo son precalentados a presión normal o elevada hasta una temperatura por encima de 350°C, tal que se establece en el lecho de catalizador una temperatura entre 400 y 550°C.

15 El gas primario producido según ello puede ser enriquecido aún más en CO y H₂ por ulterior reacción en un catalizador de níquel a temperaturas por encima de 20 550°C, o en metano a temperaturas por debajo de 400°C. Los gases fabricados de acuerdo con este procedimiento tienen, después de la separación de vapor de agua y dióxido de carbono, contenidos de metano de aproximadamente 60 a 80% en volumen y contenidos de hidrógeno de 35 a 20% en volumen.

25 Por consideraciones termodinámicas y de cinética de la reacción, que han sido comprobadas también experimentalmente, se demuestra que este procedimiento está limitado al empleo de hidrocarburos inferiores predominantemente parafínicos.

30 Al aumentar el punto de ebullición o el límite

343372



de ebullición superior, lo que corresponde a un número pro-
medio de átomos de carbono creciente y a una potencia ca-
lorífica decreciente, aumenta la temperatura de precalen-
tamiento, hasta la que debe ser calentada la mezcla de
5 partida de hidrocarburos y vapor de agua, para mantener
en funcionamiento la reacción en presencia del catalizador
que contiene níquel metálico sobre alúmina. Con un punto
de ebullición creciente y un número promedio de átomos de
carbono creciente en la mezcla de hidrocarburos que ha de
10 ser craqueada, aumentan también la tendencia a la descom-
posición térmica y el contenido de olefinas. Con ello se
favorecen reacciones de polimerización, que perjudican al
catalizador.

Para conjurar este peligro, se aumenta la pro-
15 porción de vapor de agua en la mezcla de partida. Con ello
se favorece la formación de hidrógeno, monóxido de carbo-
no y dióxido de carbono, lo cual conduce a un descenso de
la temperatura en el lecho de catalizador, lo cual puede
conducir a su vez a la formación de negro de humo según
20 la reacción de Boudouard.

Quando, a partir de una mezcla de hidrocarburos
con el límite superior de ebullición de 180 a 200°C, pero
que debe consistir predominantemente en hidrocarburos pa-
rafinicos y debe contener la menor cantidad posible de
25 olefinas, es posible producir un gas de craqueo relativa-
mente rico en metano, éste contiene tanta cantidad de va-
por de agua, que sólo se puede realizar la conversión en
metano de los óxidos de carbono contenidos en el gas y del
hidrógeno, cuando el gas es enfriado para la separación
30 del vapor de agua por condensación.

343372



18

En el desplazamiento actual del suministro público de gas hacia el gas natural, la producción de un gas que consiste predominantemente en metano y susceptible de ser intercambiado por gas natural, a partir de hidrocarburos líquidos, asequibles en el mercado, de cualquier margen de ebullición, constituye un problema muy actual para absorber puntos ó máximos de consumo y mantener a una presión constante tramos distantes o apartados de la red de distribución.

5

Se ha encontrado ahora que hidrocarburos líquidos de cualquier margen de ebullición puede ser craqueados con vapor de agua en presencia de catalizadores especialmente activos, bajo condiciones tales que, de una manera técnicamente corta, se produce un gas consistente casi exclusivamente en metano. Tales catalizadores, que contienen como componentes activos níquel o cobalto metálico sobre un material de soporte de silicato de magnesio, hacen posible disminuir la temperatura de la reacción de craqueo, con lo cual también resulta mas baja la temperatura necesaria de precalentamiento. La proporción de vapor de agua en la mezcla de partida puede ser disminuida. Con ello se desplaza el estado de equilibrio de la reacción de craqueo a favor del metano, a costa de hidrógeno y monóxido de carbono.

15

20

25

La proporción de vapor de agua en el gas de craqueo es tan pequeña que no perturba la conversión en metano directamente subsiguiente, para eliminar el hidrógeno.

El objeto del invento es un procedimiento para producir gases ricos en metano susceptibles de ser intercambiados por gas natural, por craqueo catalítico con va-

30



por de agua de hidrocarburos líquidos, a presión normal o elevada y a temperaturas hasta de 500°C.

El procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizado porque hidrocarburos líquidos con un límite superior de ebullición de aproximadamente 350°C y 6 a 30 átomos de carbono por molécula, son calentados hasta 350-400°C con 1,5 a 3 kg de vapor de agua por kg de hidrocarburo y son hechos reaccionar en presencia de un catalizador que contiene cobalto o níquel metálico sobre un soporte de silicato de magnesio, a temperaturas por debajo de 450°C, y porque el gas de craqueo primario, después de ser enfriado hasta 200-280°C, es conducido de manera conocida sobre un catalizador de conversión en metano, después de lo cual el dióxido de carbono es separado por lavado del gas de craqueo hasta una concentración residual menor de 4% en volumen.

Los catalizadores apropiados para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento contienen aproximadamente 5 a 40%, y preferiblemente 10 a 30%, en peso de metal activo, referido al peso total de catalizador, sobre un soporte consistente en silicato de magnesio, que debe estar lo mas exento posible de alúmina. Los catalizadores pueden contener adiciones activadoras de aproximadamente 0,05 a 0,3% en peso de platino.

Para la conversión en metano, que sigue al craqueo, se puede utilizar el mismo catalizador. Sin embargo, son también apropiados otros catalizadores conocidos de conversión en metano, por ejemplo los usuales para la hidrogenación de óxidos de carbono (de "Fischer-Tropsch").

La reacción de conversión en metano, mediante



la cual se eliminan del gas de craqueo el monóxido de carbono y el hidrógeno, es, de manera conocida, muy exotérmica y necesita usualmente medidas especiales para la evacuación del calor de reacción, por ejemplo en los reactores denominados de agua hirviente.

5 En el procedimiento de acuerdo con el invento, la evacuación del calor de reacción es sensiblemente mas sencilla, ya que el contenido de hidrógeno del gas de craqueo es por lo demás comparativamente pequeño, por la realización de la reacción de craqueo, y porque se amortigua notablemente la elevación de temperatura en el gas de craqueo durante la conversión en metano por la porción de vapor de agua que ha quedado en el gas.

10 Eventualmente, para amortiguar la elevación de temperatura en la etapa de conversión en metano se puede mezclar con el gas de craqueo primario, antes de penetrar en la etapa de conversión en metano, una pequeña cantidad del gas producto frio.

15 Para transformar hidrocarburos no desulfurados, se conecta de manera conocida delante del reactor de craqueo una etapa de desulfuración y se añade a la mezcla de partida una pequeña cantidad de hidrógeno, suficiente para la hidrogenación de los compuestos de azufre.

20 Mediante el procedimiento de acuerdo con el invento, los hidrocarburos líquidos, especialmente los de los márgenes de ebullición más altos, por ejemplo gas oil, aceite Diesel y aceite combustible ligero, son hechos accesibles a un craqueo hidrogenante con vapor de agua, sin acción conjunta de oxígeno libre, para obtener gases ricos en metano.



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.

5 La instalación de acuerdo con la figura 1 contiene esencialmente un calentador con las secciones 1, 2 y 3, la etapa de craqueo 4 y la etapa de conversión en metano 5, y una instalación de lavado de gas 6 para separar por lavado el dióxido de carbono del gas producto rico en metano.

10 La conducción de retirada del gas producto desde la etapa de conversión en metano 5, que conduce de manera conocida a través del cambiador de calor y a la separación por lavado del CO_2 , está designada siempre por 7. El cambiador de calor 8 sirve para el precalentamiento, y para el calentamiento del agua de alimentación. En el 15 cambiador de calor 9, el gas producto es enfriado aproximadamente hasta la temperatura ambiente y después es secado de manera conocida en la instalación 10.

El calentador (1,2,3) es caldeado mediante aceite 20 combustible (fuel-oil) procedente de la conducción 11. En la sección inferior 1, es evaporada la mezcla de hidrocarburos que han de ser craqueados, conducida por la conducción 12, y es calentada simultáneamente hasta la temperatura de entrada en el reactor, de aproximadamente 380°C, 25 y es conducida por la conducción 13 hacia el reactor de craqueo 4.

En la sección 2 se produce la mayor parte del vapor necesario para la reacción. La porción restante se produce en la refrigeración indirecta del gas que procede 30 de las etapas de craqueo o de conversión en metano. Por la



conducción 14 se introduce en la instalación agua de ali-
mentación para la caldera. Esta es precalentada en el cam-
biador de calor 8. El agua de alimentación calentada, que
sale de este por la conducción 15, es distribuída por las
5 conducciones 16 y 17 de manera que una corriente parcial
de la conducción 17 penetra en la sección 2 del calentador,
y la otra corriente parcial de la conducción 16 penetra
en la envolvente de refrigeración de la etapa de conversión
en metano 5. El vapor producido en ambos casos es conduci-
10 do por las conducciones 18 y 19 al recalentamiento del va-
por en la sección 3 del calentador. A partir de ésto se
conduce vapor de agua recalentado por la conducción 20
hacia la entrada del reactor de craqueo 4.

Cuando la mezcla de hidrocarburos empleada con-
tiene todavía azufre, se conecta delante del reactor de
15 craqueo 4 una etapa de desulfuración catalítica 21. Enton-
ces, se añade a la mezcla de hidrocarburos evaporados de
la conducción 13 la cantidad de hidrógeno necesaria para
la reacción de los compuestos de azufre, procedente de la
20 conducción 20. Como medidas eventuales, la etapa de desul-
furación 21 y de introducción de hidrógeno 22 están repre-
sentadas en líneas interrumpidas. El gas de craqueo prima-
rio producido en el reactor de craqueo 4 es enfriado, an-
tes de entrar en la etapa de conversión en metano 5, en
25 el refrigerador intermedio 23 hasta temperaturas entre 200
y 250°C. Para la refrigeración se utiliza agua de alimen-
tación precalentada en el cambiador de calor 8, la cual
ha sido tomada de la conducción 15 y ha sido conducida a
traves de la conducción 24 al refrigerador intermedio 23.
30 El vapor de agua producido en éste es conducido por la



conducción 25 hacia el recalentamiento del vapor de agua en la sección 3 del calentador.

En los siguientes ejemplos se describen dos formas de realización del procedimiento de acuerdo con el invento.

5

Ejemplo 1. - Una mezcla exenta de azufre de hidrocarburos líquidos, con el margen de ebullición de 100 a 320°C, es calentada hasta aproximadamente 400°C, añadiendo 2,7 kg de vapor de agua por cada kilogramo de mezcla de hidrocarburos, y es craqueada a 430°C, bajo una presión de 20 atmósferas manométricas, en el reactor de craqueo 5 en presencia de un catalizador de craqueo hidrogenante, que contiene 40% de níquel sobre un soporte de silicato de magnesio. La carga del catalizador es de 1,7 kg de hidrocarburo por litro de catalizador y por hora.

15

Por cada kg de los hidrocarburos empleados resultan 1,792 m³ en condiciones normales de gas de craqueo (seco), con la siguiente composición.

20	CO ₂	23,3	% en volumen
	CO	0,2	% en volumen
	H ₂	11,7	% en volumen
	CH ₄	64,8	% en volumen

La potencia calorífica superior es de 6.534 kcal./m³ en condiciones normales.

25

Este gas es enfriado hasta 210°C y es conducido subsiguientemente la conversión en metano sobre un catalizador de hidrogenación de níquel sobre óxido de aluminio como material de soporte. La carga del catalizador es de 3000 m³ en condiciones normales de gas de craqueo (seco) por cada m³ de catalizador y por hora. El catalizador es-

30



tá dispuesto en un reactor refrigerado indirectamente, del tipo de un horno tubular.

Mediante la conversión en metano, el gas de craqueo procedente de la primera etapa, con la composición antes indicada, es transformado en un gas pobre en hidrógeno y exento de monóxido de carbono, con la siguiente composición;

	CO ₂	23,2 % en volumen
	H ₂	1,1 % en volumen
10	CH ₄	75,7 % en volumen

La potencia calorífica superior es de 7241 kcal. por m³ en condiciones normales. A partir de 1 kg de la mezcla de hidrocarburos empleada, resultan 1,599 m³ en condiciones normales de este gas. A partir del 1 m³ en condiciones normales del gas de craqueo de la primera etapa, resultan 0,8922 m³ en condiciones normales de este gas.

Después de separar por lavado el dióxido de carbono hasta un contenido residual de 1% en volumen, resulta un gas que contiene casi exclusivamente metano, que puede ser intercambiado por gas natural. El gas tiene entonces las siguientes propiedades:

	CO ₂	1,0 % en volumen
	H ₂	1,4 % en volumen
20	CH ₄	97,6 % en volumen

La potencia calorífica superior es de 9335 kcal. /m³ en condiciones normales.

A partir de 1 kg de bencina resultan 1,24 m³ en condiciones normales de este gas. A partir de 1 m³ en condiciones normales de gas de craqueo de la primera etapa resultan 0,692 m³ en condiciones normales de este gas.



Ejemplo 2.- Un aceite combustible ligero con un margen de ebullición de 60 a 320°C, lo cual corresponde a un margen de número de átomos de carbono entre C₅ y C₂₃ y a un número promedio de átomos de carbono de 16, es hecho reaccionar con 2,6 kg de vapor de agua por cada kg de aceite combustible, después de un precalentamiento hasta 380°C, en presencia de un catalizador que contiene 40% de cobalto y 0,1% de platino sobre silicato de magnesio como soporte.

5

Los reactores de la etapa de craqueo 5 y de la etapa de conversión en metano 6 contienen ambos este mismo catalizador. La temperatura de salida de la etapa de conversión en metano es de aproximadamente 230°C. La carga del catalizador, referida al volumen total de catalizador en la etapa de craqueo y en la de conversión en metano, es de aproximadamente 1 kg de hidrocarburo por cada litro de catalizador.

10

15

El gas que sale de la etapa de conversión en metano tiene las siguientes propiedades:

20

CO ₂	23,2 % en volumen
H ₂	0,5 % en volumen
CH ₄	76,3 % en volumen.

La potencia calorífica superior es de 7282 kcal/m³ en condiciones normales.

25

Después de separar por lavado el dióxido de carbono hasta un contenido residual de 1% en volumen, se obtiene un metano casi puro, exento de monóxido de carbono. La composición del gas es:



CO₂ 1,0 % en volumen
H₂ 0,6 % en volumen
CH₄ 98,4 % en volumen

5 La potencia calorífica superior es de 9386 kcal./m³ en condiciones normales.

Este gas es ilimitadamente susceptible de ser intercambiado por metano.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 3 de Septiembre de 1966, bajo el número M 70.808 IVd/26a se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

20 1º.- Procedimiento para la producción de gases ricos en metano, susceptibles de ser intercambiador por gas natural, por craqueo catalítico con vapor de agua de hidrocarburos líquidos, a presión normal o elevada y a temperaturas de 350 a 500°C, caracterizado porque hidrocarburos líquidos con un límite superior de ebullición de aproximadamente 350°C, y con 6 a 30 átomos de carbono por molé-
25 cula y un número promedio de átomos de carbono de 10 a 20, son calentados hasta 350-400°C con 1,5 a 3 kg de vapor de

343372



5 agua por kg de hidrocarburos, y son hechos reaccionar en presencia de un catalizador que contiene cobalto o níquel metálico sobre un soporte de silicato de magnesio, a temperaturas por debajo de 450°C, y porque el gas de craqueo primario, después de ser enfriado hasta 200-250°C, es conducido de manera conocida sobre un catalizador de conversión en metano, después de lo cual se separa por lavado de manera conocida el dióxido de carbono del gas convertido en metano hasta una concentración residual de menos de 4% en volumen.

10 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de craqueo contiene 5 a 40%, preferiblemente 10 a 30% en peso de metal activo sobre un soporte consistente en silicato de magnesio.

15 3º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador contiene una adición activadora de 0,05 a 0,3% en peso de platino.

20 4º.- Procedimiento para la producción de gases ricos en metano.

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.

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

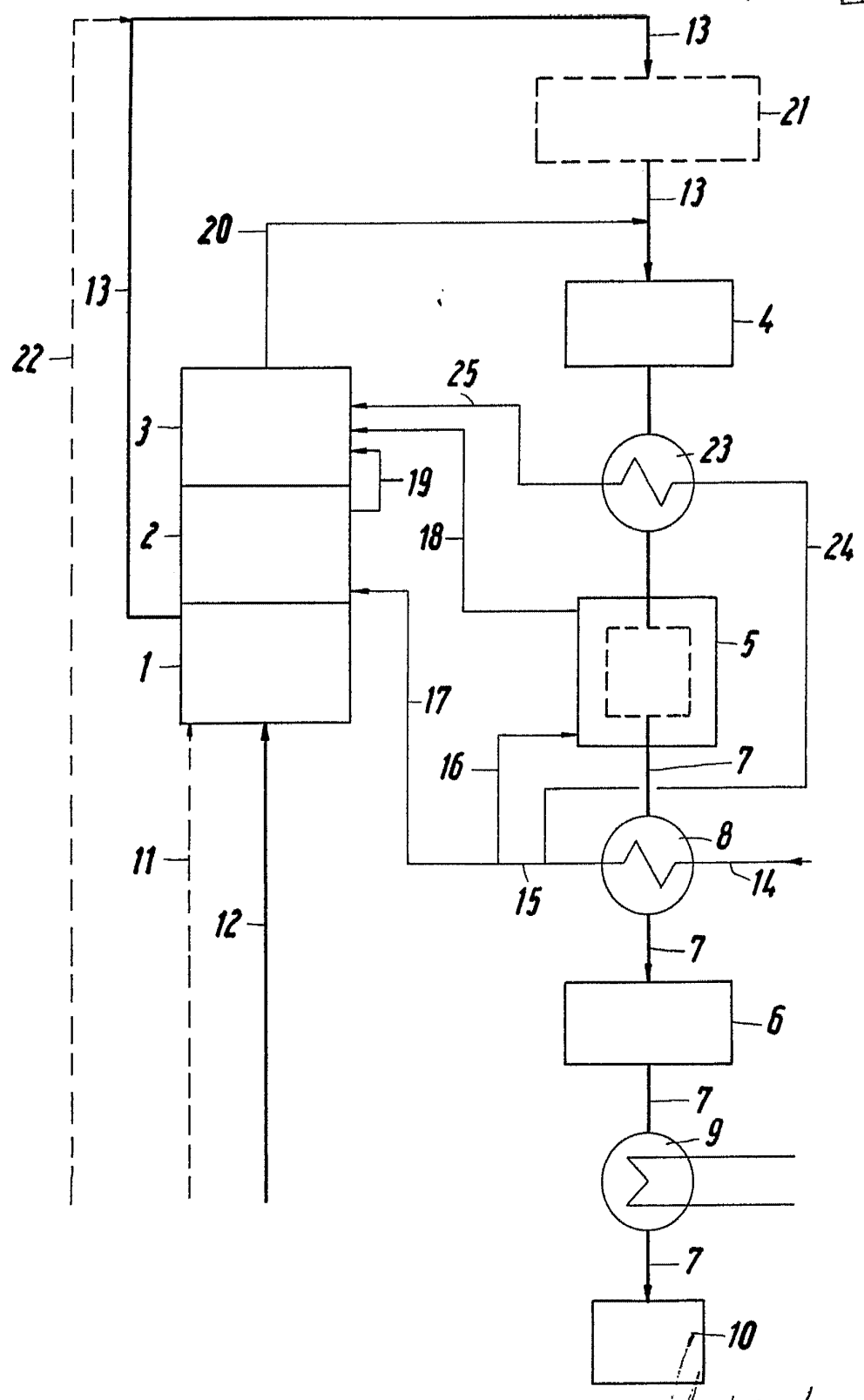
Madrid, 10 8 1960
P.A.

PSO/.

343372

343372

343372



Wade