

344923

P.- 36.209

9433 mf.

344923

**Memoria descriptiva**

22 NOV. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de HALDOR FREDERIK AXEL TOPSØE

~~entidad~~ / de nacionalidad danesa

con domicilio en Frydenlundsvej, Vedbaek, Dinamarca

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS  
DE GAS QUE TIENEN ALTA POTENCIA CALORI  
FICA "

( Clase Internacional C10g )



El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar mezclas gaseosas que tienen alta potencia calorífica, preferiblemente aproximadamente la misma que el metano, partiendo de mezclas de hidrocarburos que tienen un peso molecular más alto que el metano, que posiblemente contienen también una pequeña cantidad de metano, por reacción en fase gaseosa con vapor de agua y, si se desea, pequeñas cantidades de dióxido de carbono y/o oxígeno y, si se desea, adicionalmente pequeñas cantidades de monóxido de carbono y/o hidrógeno y/o alcoholes inferiores, a temperaturas de 200-550°C, preferiblemente 350-500°C, pero siempre por encima del punto de rocío de la mezcla de reacción, y a presiones de 1 a 200 kg/cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 10 a 100 kg/cm<sup>2</sup>, en la presencia de un catalizador, cuya parte catalíticamente activa está constituida por metales y/o compuestos de metales que pertenecen al grupo VIII del sistema periódico o cobre, o mezclas de los mismos, si se desea junto con un metal alcalino-térreo o un metal alcalino o compuestos de los mismos. El procedimiento está caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de amoníaco u otro compuesto básico que contiene un enlace de nitrógeno e hidrógeno, tal como hidrazinas o aminas.

El gas natural en los tiempos más recientes es utilizado en un grado creciente para fines de caldeo como gas de ciudad que es distribuido a los consumidores por un sistema de conducciones principales de gas, usualmente a una presión elevada que puede ascender hasta 75 atmósferas o incluso más.

Dicho gas tiene una potencia calorífica considerablemente mayor que el gas de ciudad usual procedente

344923

22 NOV



de las fábricas de gas de hulla y otras instalaciones convencionales para la producción de gas de ciudad. Con el fin de complementar al gas natural bajo condiciones específicas, por ejemplo en demandas de horas punta o fallos de suministro de gas natural, así como en ciertos casos para reemplazar o sustituir al gas natural, es necesario construir una instalación especial de reforma para producir un gas que sea apropiado para ser mezclado con el gas natural en cualquier proporción sin alteración de las propiedades de combustión del gas.

Esto implica que el gas producido por reforma debe tener la misma potencia calorífica que el gas natural y además una composición tal que sus propiedades de llama, particularmente los límites de seguridad y de retorno de la llama, se correspondan con las del gas natural por utilización en quemadores de gas de los tipos usualmente empleados.

El componente bastante dominante del gas natural es el metano, aunque usualmente contenga menores cantidades de etano e hidrocarburos alifáticos superiores y en algunos casos un poco de nitrógeno y/o de dióxido de carbono.

El gas natural sintético o un sustitutivo del gas natural preparado por procedimientos de reforma debe consistir por lo tanto predominantemente en metano; también, la presencia de hidrógeno puede ser compensada dentro de ciertos límites por enriquecimiento del gas con propano y/o butano.

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar, por reforma de hidrocarburos supe-

344923



5 riores, un gas rico en metano, el cual, después de una po-  
sible eliminación de dióxido, de carbono y, si es neces-  
ario, un enriquecimiento con propano y/o butano, pueda ser  
empleado directamente como sustitutivo del gas natural, de  
10 acuerdo con los criterios antes mencionados. Se hace obser-  
var que por corrección de las condiciones del procedimien-  
to a temperaturas por encima del límite antes indicado, a  
partir de hidrocarburos o alcanos inferiores se pueden  
producir gases de síntesis para diversos fines o hidrógeno  
15 concentrado; esto se verifica especialmente cuando se tra-  
baja con presiones superiores a la atmosférica relativamen-  
te bajas en el reactor. Dicha preparación de hidrógeno o  
gases de síntesis está fuera del alcance del presente in-  
vento.

15 Es conocido que por reforma de hidrocarbu-  
ros se pueden preparar gases con diversos contenidos de me-  
tano, los cuales gases pueden servir como gases de partida  
para la preparación de gas de ciudad que tiene una poten-  
cia calorífica hasta de 4.500-5.000 Kcal/m<sup>3</sup> en condiciones  
20 normales. También es conocido que por una reforma más pro-  
funda se pueden preparar gases ligeros ricos en hidrógeno  
y monóxido de carbono, los cuales gases ligeros pueden ser-  
vir como materiales de partida para la preparación de hi-  
drógeno o gas de síntesis para un cierto número de finali-  
25 dades, entre las cuales se puede mencionar la síntesis de  
amoníaco, la síntesis de metanol y la síntesis "oxo". El  
principio principal de muchos de estos procedimientos es  
que los hidrocarburos son hechos reaccionar con un gas que  
contiene oxígeno, con la mayor frecuencia vapor de agua,  
30 pero posiblemente también dióxido de carbono. Esta reac-

16-11-67

344923



22 NOV

ción se lleva a cabo apropiadamente a temperaturas y presiones elevadas.

El equilibrio termodinámico para fines de reforma predice en teoría que el contenido de metano y por lo tanto, la potencia calorífica aumentan con una presión creciente, una temperatura de salida decreciente en el reactor y una proporción decreciente de O:C (oxígeno:carbono, es decir átomos de oxígeno en el gas que contiene oxígeno utilizado para la reforma, particularmente vapor de agua, por átomo de carbono en la mezcla de reacción, es decir en los hidrocarburos y posiblemente en el dióxido de carbono); inversamente el contenido de metano y por lo tanto la potencia calorífica disminuyen con presión decreciente, temperatura creciente en el reactor y proporción O:C creciente.

El procedimiento de acuerdo con el invento es particularmente apropiado para la preparación de sustitutos del gas natural, a causa de que permite la reforma de hidrocarburos superiores a temperaturas de salida del reactor hasta de 200°C, aunque preferiblemente no se emplean temperaturas más bajas que aproximadamente 350°C, y con proporciones de O:C hasta de 0,8.

Como material bruto o crudo para procedimientos de reforma es conocido utilizar hidrocarburos superiores, particularmente hidrocarburos que hierven en el margen o intervalo de ebullición característico de la gasolina o destilados ligeros, entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 250°C, así como propano y butano. Dichas mezclas y mezclas similares de hidrocarburos están disponibles en cantidad muy considerable y usualmente a unos precios tales



que su conversión en gases fácilmente combustibles, que se pueden utilizar como gas de ciudad, es económicamente rentable, no solo como reserva para satisfacer demandas de horas punta en casos en que el gas natural es distribuido en las conducciones principales de distribución de gas.

En procedimientos de reforma del tipo en cuestión, es conocido emplear catalizadores, cuyos componentes activos son metales, compuestos metálicos o mezclas de los mismos, que pertenecen al grupo VIII del sistema periódico, o cobre, aunque el metal más frecuentemente empleado es níquel, frecuentemente combinado con la presencia de uno o más compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalino-térreo.

Por reacción de mezclas de hidrocarburos superiores de dichos tipos, por ejemplo la denominada nafta, con vapor de agua de la manera descrita, se obtiene en la mayor parte de los procedimientos conocidos un gas denominado "gas pobre", que tiene bajo contenido de calorías o baja potencia calorífica, el cual gas solo puede ser empleado como gas de ciudad normal cuando es enriquecido con un gas que tiene mayor potencia calorífica, y que en la práctica no puede ser enriquecido de manera económica o rentable para formar un sustitutivo de un gas natural. Así, si una nafta es hecha reaccionar con vapor de agua bajo condiciones conocidas normales, definidas por la proporción de hidrógeno:oxígeno,  $H:O = 2,87$  y la proporción de oxígeno:carbono,  $O:C = 3,0$  en la mezcla de gas de alimentación, y una presión de 20 atmósferas manométricas y una temperatura de salida del reactor de  $800^{\circ}C$ , en la presencia de un catalizador conocido, se obtiene en un caso típico un gas

344923



que tiene el siguiente análisis en estado seco:

67,5% de  $H_2$ , 13,5% de CO, 12,5% de  $CO_2$  y 6,5% de  $CH_4$ . Si este gas es liberado de materias tóxicas por conversión con desplazamiento con el fin de convertir la mayor parte del monóxido de carbono en dióxido de carbono e hidrógeno con la ayuda de agua, el gas obtendrá típicamente los siguientes análisis: 70,8% de  $H_2$ , 2,2% de CO, 21,2% de  $CO_2$  y 5,8% de  $CH_4$ , lo que corresponde a una potencia calorífica superior de 2.788 Kcal/m<sup>3</sup> en condiciones normales y una densidad en comparación con el aire de 0,424.

Es conocido realizar el procedimiento a temperatura de reacción más baja y a presión más alta, con lo que se obtiene una potencia calorífica más alta del gas producto, por ejemplo hasta de 4.700 Kcal/m<sup>3</sup> en condiciones normales, estando definidas entonces las condiciones del procedimiento por una proporción H:O = 3,18; una proporción O:C = 1,87; presión = 30,3 Kg/cm<sup>2</sup>; temperatura de salida = 674°C.

A temperaturas considerablemente más bajas, tales como una temperatura de salida del reactor entre 450 y 550°C, es conocido que la actividad del catalizador, y por lo tanto la duración o vida del catalizador, están determinadas no solo por el contenido de níquel activo, sino también por la presencia de compuestos de metal alcalino como inhibidores de la polimerización, ya que los hidrocarburos en este margen de temperaturas no reaccionan de otra manera adicionalmente sobre la superficie del catalizador, o no son eliminados de esta superficie con suficiente rapidez para evitar la polimerización. El catalizador para dicho procedimiento a baja temperatura es formado preferible-

344923

22 NOV.



mente por precipitación conjunta de compuestos de níquel y aluminio por tratamiento de una solución acuosa de sales de níquel y aluminio con álcalis, seguido por lavado del precipitado, secado, granulación o formación de tabletas y finalmente reducción a la forma de níquel metálico. Durante la granulación, se añade, si se desea, un óxido, hidróxido o carbonato de un metal alcalino o alcalino-térreo.

En las Memorias de las Patentes británicas números 820.257, 969.637, 981.726 y 994.278, se ha descrito la preparación y utilización de los tipos de catalizador antes mencionados, conteniendo dichos catalizadores al menos 28% en peso de Ni y preferiblemente 75 a 90% de Ni.

La finalidad del presente invento es crear un procedimiento en el que se obtiene un gas producto con un alto contenido de metano y un bajo contenido de hidrógeno y monóxido de carbono, el cual gas, después de la eliminación de dióxido de carbono de la manera conocida, es utilizable directamente como sustitutivo del gas natural.

A este respecto, también es un objeto del invento que la cantidad necesaria del catalizador, así como el contenido de níquel en el catalizador, pueden ser mantenidos en niveles tan bajos de forma que se obtenga una mejora muy considerable de la economía del procedimiento al mismo tiempo que se obtiene simultáneamente una alta actividad del catalizador y una larga duración o vida del catalizador. Estos objetos se logran de acuerdo con el invento realizando el procedimiento de reforma en presencia de compuestos de amoníaco, hidrazinas o de amina, preferiblemente amoníaco.

Se ha encontrado sorprendentemente que la

16-11-67

- 8 -

344923

22 NOV



presencia de amoníaco aumenta la actividad del catalizador de forma que el gas producto, incluso con una alta velocidad espacial, puede ser mantenido libre de hidrocarburos que tienen un peso molecular más alto que el  $\text{CH}_4$ . La adición de amoníaco tal como se describe permite obtener, a 5 bajas temperaturas, de 300 a 550°C o incluso hasta de 200°C, una alta actividad de catalizadores conocidos, los cuales, cuando se emplean de manera normal a estas temperaturas, dan lugar a que aparezca nafta no convertida, después de 10 un período de tiempo muy corto.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a 300-450°C y bajo condiciones autotérmicas, es decir condiciones en las que no es necesario suministrar calor desde el exterior. Las condiciones del procedimiento se ajustan a estas por variación de la proporción de 15 O:C en el gas de alimentación, la cual proporción está limitada entonces estrechamente para variar entre 0,8 y 1,8.

La proporción de O:C en el gas de alimentación, aparte de esto, no es crítica y puede ser hecha variar entre 0,3 y 30, y las temperaturas pueden ser seleccionadas por encima de 450°C, escogiéndose preferiblemente, 20 sin embargo, las condiciones del procedimiento de manera que el gas producto tenga un alto contenido de metano.

La presión puede ser hecha variar también 25 prácticamente de forma libre, pero se escoge prácticamente entre 10 y 100 atmósferas, correspondiendo a las presiones de distribución correspondientes del gas natural y de los sustitutivos del gas natural.

Como material catalíticamente activo, se 30 emplean dichos metales, y preferiblemente hierro, cobalto,



5 níquel o cobre; especialmente es preferible utilizar ní-  
quel. El catalizador se emplea convenientemente en la for-  
ma de cilindros, anillos, pildoras, tabletas, u otros cuer-  
pos porosos configurados de un material estable mecánica-  
mente, térmicamente y químicamente, impregnado con un com-  
10 puesto, con la mayor frecuencia un óxido, del material ca-  
talíticamente activo, el cual compuesto es reducido des-  
pués de esto al metal libre. Esta reducción se lleva a ca-  
bo frecuentemente en el reactor de reforma propiamente di-  
cho, pero la preparación del catalizador o de sus cuerpos  
de soporte no forma parte del presente invento y no se va  
a describir con más detalle. Es particularmente convenien-  
te utilizar un catalizador tal como se describe en la Memo-  
ria de la Patente española nº 294.910, en el cual cataliza-  
15 dor el cuerpo de soporte consiste en espinela de aluminio  
y magnesio porosa,  $MgAl_2O_4$ , impregnada con níquel, o un ca-  
talizador precipitado conjuntamente formado por precipita-  
ción conjunta de compuestos de magnesio, aluminio y níquel,  
y que sustancialmente contiene solo  $MgO$ ,  $MgAl_2O_4$  y  $Ni$ . Si  
20 se desea, el soporte puede ser impregnado con un material  
catalíticamente activo distinto del níquel, por ejemplo  
hierro, cobalto u otro metal del grupo VIII del sistema pe-  
riódico, o cobre.

Los catalizadores de dicha clase, es decir  
25 que contienen  $MgAl_2O_4$  como sustancia de soporte, tienen la  
ventaja, en comparación con la mayor parte de los otros ca-  
talizadores, de que son capaces de ser regenerados por cal-  
cinación si, después de todo, se han depositado sobre los  
mismos carbono o polímeros. Nada impide que los cuerpos de  
30 catalizador contengan además compuestos de metales alcali-



nos o alcalino-térreos en cantidades comparativamente pequeñas, por ejemplo debajo de 10% en peso, por ejemplo óxido de potasio o de calcio en una cierta proporción con relación al níquel, tal como se describe en la Memoria de Patente española nº 295.280. Sin embargo, esto no es necesario, ya que se ha encontrado que los compuestos de amoníaco, hidrazinas y aminas, mejor que los compuestos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, suprimen las reacciones de polimerización y de formación de carbono que desactivan al catalizador y, similarmente mejor que dichos compuestos alcalinos, comunican al catalizador una alta actividad, tal que el procedimiento puede realizarse con un contenido comparativamente bajo de Ni, frecuentemente por debajo de 28%, en el catalizador, y a temperaturas por debajo de 450°C, y posiblemente, tal como se ha mencionado, tan bajas como 200°C.

La alta actividad y alta estabilidad del catalizador cuando se utiliza amoníaco, permiten que se pueda preparar directamente, en los márgenes de temperatura indicados, un gas rico en metano, el cual después de haber sido lavado hasta quedar libre de CO<sub>2</sub> y agua, es utilizable directamente como sustitutivo del gas natural.

La adición del activador, es decir un compuesto de amoníaco, hidrazina o de amina, es en principio continua, y puede tener lugar por insuflación o por inyección en la mezcla gaseosa de nafta y vapor de agua, antes de que este último sea introducido en el reactor de reforma. El activador puede ser introducido también en la mezcla hidrocarbonada antes de que esta mezcla sea introducida en un reactor de desulfuración, si dicho reactor de desulfu

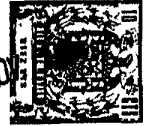


ración está construido o montado juntamente con el reactor  
de reforma. El activador puede ser añadido también al  
agua de alimentación utilizada para la generación de vapor  
de agua para el procedimiento de reforma. Si se utiliza  
5 amoníaco como activador, se deberá utilizar al menos 0,01%  
en peso de amoníaco, calculado con relación a la cantidad  
de hidrocarburos, y generalmente el recurso más convenien-  
te será introducir el amoníaco en la mezcla de reacción an-  
tes de que este último sea introducido en el reactor de re-  
10 forma.

La cantidad de amoníaco no es crítica, pe-  
ro se encuentra preferiblemente por encima de 0,1% en peso,  
calculado sobre la cantidad añadida de hidrocarburos. En  
la práctica, cuando se utiliza amoníaco, se preferirá uti-  
15 lizar una cantidad algo mayor, convenientemente de 0,3 a  
3%, calculado de la misma manera. Cuando se emplea amonia-  
co como activador en el procedimiento de acuerdo con el in-  
vento, este pasa parcialmente sin convertir a través del  
reactor y puede ser recuperado entonces del gas producto.  
20 Esto permite una realización particularmente simple del  
procedimiento global, es decir si se recicla el agua que  
contiene amoníaco separadamente del gas producto al agua  
de alimentación utilizada para generar el vapor de agua que  
es conducido a la entrada del reactor.

25 Como sustancia que aumenta la actividad  
también es posible utilizar con gran ventaja hidrazinas o  
aminas. Cuando se utiliza hidrazina, este compuesto, bajo  
las condiciones de reacción, formará amoníaco, y la canti-  
dad de hidrazina que ha de ser empleada está calculada so-  
30 bre esta base. Cuando se utilizan aminas, es probable que

22 NOV



éstas también se conviertan parcialmente en amoníaco bajo las condiciones que reinan en el reactor.

Dependiendo de las condiciones de flujo, particularmente de la velocidad lineal, el activador puede ser añadido de forma continua o intermitente, pero se deberá tener cuidado de que la cantidad de sustancia activa sobre la superficie del catalizador no esté en ningún momento por debajo del límite crítico. Generalmente, la adición continua de activador será la más simple.

En la realización práctica del procedimiento de acuerdo con el invento, es necesario que antes de que los reaccionantes sean transportados dentro del reactor se tenga cuidado de que la mezcla de reacción, es decir la mezcla hidrocarbonada evaporada mezclada con vapor de agua y posiblemente acompañada por pequeñas cantidades de hidrógeno y óxidos de carbono, sea liberada de sustancias capaces de envenenar al catalizador, particularmente azufre. Esto se puede realizar por hidrodeshulfuración de la nafta en fase gaseosa, de manera conocida.

Para la reforma, la reacción de acuerdo con el invento puede realizarse a presiones altas o bajas. Es especialmente conveniente trabajar en el margen de presiones de 25 a 75 atmósferas manométricas.

El procedimiento de acuerdo con el invento va a ser ilustrado con más detalle por algunos ejemplos. Los ejemplos muestran en total siete experimentos los cuales, por razones prácticas, están dispuestos en una Tabla. Entre los siete ejemplos, el primero se ha realizado sin utilizar amoníaco ni otro activador, es decir que este ejemplo no está de acuerdo con el invento, sino que sirve



como ejemplo de comparación. Los otros ejemplos están de acuerdo con el invento. En los ejemplos 2 y 3 se añadió amoníaco al agua de alimentación para generar el vapor de agua empleado durante el procedimiento de reforma, utilizando el amoníaco en una cantidad de 0,4%, calculado con relación al peso del agua de alimentación. En los ejemplos 4 y 5, también se añadió amoníaco al agua de alimentación, pero en cantidades, respectivamente, de 1,5% y 4,5%, calculadas con relación al peso del agua de alimentación. En el Ejemplo 6, se añadió hidrazina en una cantidad de 2,4%, calculada con relación al peso del agua de alimentación, y en el Ejemplo 7 se empleó etilamina en una cantidad de 2,8%, calculada con relación al peso del agua de alimentación.

Todos los experimentos se realizaron en un reactor tubular calentado eléctricamente, de acero de aleación que tenía una longitud interna de 1 m y un diámetro interno de 20 mm. En todos los experimentos, se emplearon 50 ml de catalizador. El catalizador estaba constituido en todos los experimentos, excepto en el Ejemplo 5, por tabletas cilíndricas con un diámetro y una altura de 3 mm. Consistía en espinela de aluminio y magnesio porosa que tenía un contenido de espinela por encima del 90% del peso del soporte, y estaba impregnado con níquel en una cantidad tal que el contenido de níquel, calculado como metal níquel, con relación al peso total del catalizador, soporte más níquel, ascendía a 8,5%; el contenido de potasio era inferior a 0,1% en peso de K.

En el Ejemplo 5, se empleó un catalizador de níquel del tipo de precipitación, que contenía  $MgO$ ,  $MgAl_2O_4$  y Ni con una composición que correspondía a la pro-

22 NO



porción atómica de Ni:Mg:Al de 2:7:1. Este catalizador fué preparado (tal como se describe en la Memoria de la solicitud de Patente británica nº 27066/67) por precipitación de una solución de nitrato de magnesio y nitrato de níquel con una solución de aluminato de sodio, la cual, después de lavar, secar, formar tabletas de 9 mm de largo, y calcinar a 1.000°C, había sido desmenuzada en forma de fragmentos que tenían unas dimensiones de 2 a 4 mm.

Como mezcla hidrocarbonada se utilizó en los Ejemplos 1 a 4 una nafta que puede ser caracterizada mejor como una gasolina muy ligera de punto de ebullición inicial de 30°C, punto de ebullición final de 95°C y densidad 0,655. En el Ejemplo 5, se utilizó una nafta de punto de ebullición entre alto y medio, que tenía un punto de ebullición inicial de 44°C, un punto de ebullición final de 162°C y una densidad de 0,722. En los Ejemplos 6 y 7, se empleó una nafta de alto punto de ebullición que tenía un punto de ebullición inicial de 34°C, un punto de ebullición final de 230°C y una densidad de 0,719. Todas las naftas fueron desulfuradas. Además, se transportó al reactor agua con activador añadido (amoníaco, hidrazina o etilamina), excepto en el Ejemplo 1, en el que no se empleó activador, y finalmente se añadió una pequeña cantidad de hidrógeno al reactor. Antes del transporte de los reaccionantes al reactor, las sustancias transportadas habían sido calentadas hasta 200-300°C.

Los resultados de los experimentos aparecen en la Tabla siguiente, en la que se indican los diversos parámetros. En la Tabla, la cantidad de agua (vapor de agua) y nafta están expresadas en gramos por hora (g/h), el



hidrógeno en litros en condiciones normales por hora (NL/h). La Tabla muestra también la temperatura en la entrada y en la salida del reactor y la temperatura máxima en el reactor, denominadas, respectivamente,  $T_{\text{entrada}}$ ,  $T_{\text{salida}}$  y  $T_{\text{max}}$ . Además, la Tabla muestra la presión en el reactor, expresada en  $\text{Kg/cm}^2$ , y la velocidad espacial, abreviada por VE y calculada como 22,4 átomos gramo de carbono ("NL carbono") por litro de catalizador y por hora.

Para cada ejemplo, están indicadas las composiciones de las mezclas de alimentación y las mezclas de productos, en primer lugar al comienzo o algún tiempo después del comienzo del experimento, y en segundo lugar al menos después de 50 horas de trabajo ininterrumpido. El análisis del gas para el gas producto saliente está calculado parcialmente para el gas producto seco, es decir el gas producto liberado de vapor de agua acuoso; y parcialmente para el mismo gas también liberado de  $\text{CO}_2$ ; este gas, liberado tanto de agua como de dióxido de carbono, tiene un estado tal que puede ser conducido directamente a una conducción principal de distribución de gas. El análisis del gas está expresado en porcentaje en volúmen. Finalmente, la Tabla muestra la potencia calorífica superior del gas liberado de vapor de agua y  $\text{CO}_2$ , expresada en kilocalorías por metro cúbico en condiciones normales.

344923



T A B L A

Condiciones de procedimiento	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3	
Activador	amoníaco		amoníaco		amoníaco	
% de activador en el agua de alimentación	0	0	0,4	0,4	0,4	0,4
$C_{n m} H_m$ (g/h)	45	45	45	45	110	110
$H_2O$ (g/h)	90	90	90	90	169	169
$H_2$ (l en C.N.)	3	3	3	3	3	3
$T_{salida}$ (°C)	350	356	360	362	520	520
$T_{max}$ (°C)	385	378	405	398	520	520
$T_{entrada}$ (°C)	345	348	394	352	460	465
Horas a partir del comienzo	0	50	0	50	0	50
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	31	31	31	31	31	31
VE (vol/vol/hora)	1200	1200	1200	1200	3500	3500
Análisis del gas producto seco (% en volumen)						
$H_2$	15,88	28,92	5,26	5,70	24,57	24,68
CO	0,08	0,30	0,05	0,05	0,51	0,53
CO <sub>2</sub>	16,00	4,54	23,2	23,2	23,0	23,0
CH <sub>4</sub>	66,14	61,82	70,8	70,8	51,85	51,85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,99	2,55	0,60	0,26	0,07	0,07
>C <sub>2</sub>	0,91	1,87	0,14	0,04	0	0

344923

TABLA continúa.



Análisis del gas producto seco y después de eliminar el CO<sub>2</sub> por lavado (% en volumen)

H <sub>2</sub>	18,7	30,4	6,85	7,42	31,9	32,0
CO	0,1	0,31	<0,05	<0,05	0,66	0,69
CH <sub>4</sub>	78,8	64,7	92,3	92,3	67,2	67,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,2	2,62	0,7	0,3	0,04	0,04
>C <sub>2</sub>	1,2	2,00	0,16	0,16	0	0
Potencia calorífica superior del gas seco libre de CO, kcal/m <sup>3</sup> en condiciones normales.	8579	8039	9154	9104	7400	7404

Condiciones del procedimiento	Ejemplo 4		Ejemplo 5		Ejemplo 6		Ejemplo 7	
Activador	Amoníaco		Amoníaco		Hidrazina		Etil-amina	
% de activador en el agua de alimentación	1,5	1,5	4,5	4,5	2,4	2,4	2,8	2,8
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (g/h)	170	142	158	170	185	174	142	127
H <sub>2</sub> O (g/h)	210	203	128	139	320	227	284	287
H <sub>2</sub> (l en C.N.)	10	10	10	10	10	10	8	8
T <sub>salida</sub> (°C)	430	422	502	500	504	506	512	543
T <sub>max</sub> (°C)	455	438	565	558	504	506	514	543
T <sub>entrada</sub> (°C)	421	423	472	458	470	475	443	452
Horas después del comienzo	31	708	24	284	10	34	25	61
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	69,8	68,9	30,1	30,1	30,1	30,1	30	30
VE (Vol/vol/hora)	1700	1420	1620	1750	1870	1760	2240	2000



TABLA continúa

Análisis del gas producto seco, % en volumen)	Ejemplo 4		Ejemplo 5		Ejemplo 6		Ejemplo 7	
H <sub>2</sub>	5,65	8,90	9,94	9,55	11,40	10,30	14,88	19,84
CO	0,15	0,10	0,95	0,52	0,34	0,36	0,99	1,51
CO <sub>2</sub>	21,65	21,30	22,60	22,80	22,90	22,90	21,04	20,68
CH <sub>4</sub>	72,5	68,97	66,50	67,12	65,26	66,27	62,57	57,59
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,05	0,60	0,01	0,01	0,10	0,17	0	0
>C <sub>2</sub>	0	0,13	0	0	0		0	0
Análisis del gas producto seco y después de eliminar el CO <sub>2</sub> por lavado (% en volumen)								
H <sub>2</sub>	7,21	11,30	12,83	12,40	14,80	13,35	18,95	25,35
CO	0,19	0,12	1,23	0,68	0,44	0,47	1,25	1,95
CH <sub>4</sub>	92,54	87,66	85,93	86,91	84,63	85,96	79,80	72,70
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,06	0,75	0,01	0,01	0,13	0,22	0	0
>C <sub>2</sub>	0	0,17	0	0	0	0	0	0
Potencia calorífica superior del gas seco libre de CO <sub>2</sub> (kcal/m <sup>3</sup> en condiciones normales)								
	9047	8866	8602	8622	8538	8639	8207	7745

Una comparación entre los Ejemplos 1 y 2

25 muestra que, sin un activador, no se obtiene la actividad necesaria del catalizador, de forma que el gas producto tiene un contenido demasiado alto de hidrógeno y de hidrocarburos con una mayor cantidad de átomos de carbono que el etano que no han sido convertidos, y además que

30 también el contenido de etano es comparativamente alto.



La comparación entre los Ejemplos 1 y 2 muestra además que el catalizador sin utilizar el activador es desactivado algo durante el periodo del experimento, de forma que la mezcla de gas producto que abandona el reactor después de 50 horas es incluso menos apropiada como sustitutivo del gas natural, y además su contenido de hidrocarburos condensables es inadmisiblemente alto.

Los Ejemplos 2 a 7 muestran el efecto del activador bajo condiciones variables del procedimiento en lo que se refiere a temperatura, presión, composición del gas del procedimiento, particularmente diversas calidades de nafta, y la cantidad y tipo de activador.

El Ejemplo 4 es un experimento conducido durante un largo periodo de tiempo y realizado a alta presión; en este experimento se observa una desactivación incipiente, ya que el contenido de metano ha disminuido un poco y el contenido de hidrógeno ha aumentado un poco; la potencia calorífica superior puede haberse obtenido todavía por disminución de la temperatura en el reactor.

El ejemplo 3 muestra específicamente que las velocidades espaciales no han sido escogidas de manera crítica en los otros experimentos, ya que una duplicación de la velocidad espacial no ha dado ningún aumento de la cantidad de hidrocarburos superiores. El experimento muestra también que la actividad del catalizador no ha disminuido a pesar del exceso del vapor de agua, que ha disminuído. El gas producto del Ejemplo 3 no es utilizable directamente como sustitutivo del gas natural, sino que debe ser enriquecido para este fin.

Esta solicitud, que corresponde a la-presen

344923



tada en Dinamarca, el 12 de Septiembre de 1966, <sup>22 NOV. 1966</sup> bajo el  
nº 4694/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

10 1.- Un procedimiento para preparar mezclas  
de gas que tienen alta potencia calorífica, preferiblemen  
te aproximadamente la del metano, a partir de mezclas de  
hidrocarburos de peso molecular más alto que el del meta  
no, que contienen, si se desea, también una pequeña cantidad  
de metano haciendo reaccionar dichas mezclas hidrocarbona  
das en fase gaseosa con vapor de agua y, si se desea, peque  
15 ñas cantidades de dióxido de carbono y/o de oxígeno y, si  
se desea, también pequeñas cantidades de monóxido de car  
bono y/o hidrógeno y/o alcanoles inferiores, a temperatu  
ras de 200 a 550°C y presiones de 1 a 200 kg/cm<sup>2</sup>, preferi  
blemente de 10 a 100 kg/cm<sup>2</sup>, en la presencia de un catali  
20 zador cuya parte catalíticamente activa está constituida  
por metales y/o compuestos de metales que pertenecen al  
grupo VIII del sistema periódico, o cobre, o mezclas de  
los mismos, si se desea junto con metales alcalino-térreos



o metales alcalinos o compuestos de los mismos, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en la presencia de un activador que consiste en un compuesto de amoníaco, un compuesto de hidrazina o un compuesto de amina, o mezclas de los mismos, preferiblemente amoníaco.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el activador es utilizado en una cantidad de al menos 0,01%, calculada como amoníaco con relación al peso del material de alimentación hidrocarbonado.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en que el activador es utilizado en una cantidad de al menos 0,1%, calculada como amoníaco, con relación al peso del material de alimentación hidrocarbonado.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en que el activador es utilizado en una cantidad de 0,3 a 3%, calculada como amoníaco, con relación al peso del material de alimentación hidrocarbonado.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el activador es añadido a la mezcla de reacción antes de la introducción de la misma en un reactor de reforma.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el activador es añadido al agua de alimentación empleada para generar el vapor de agua que ha de ser utilizado en la reacción de reforma.

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y la reivindicación 6, en que el agua que contiene amoníaco, que se separa del gas producto que se ha formado por la reacción, es reciclada al agua de alimentación empleada para generar el vapor de agua



que se utiliza en la reacción de reforma.

5 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el activador es añadido al material de alimentación hidrocarbonado antes de la hidrodesulfuración de dicho material de alimentación.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 450 a 500°C.

10 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la reacción se lleva a cabo a una presión de 26 a 76 atmósferas manométricas.

15 11.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el material catalíticamente activo es níquel, cobalto, hierro, cobre o un óxido de los mismos.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en que el material catalíticamente activo es níquel.

20 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el material catalíticamente activo está acompañado por un activador en la forma de un compuesto de uno o más metales alcalinos o metales alcalino-térreos.

25 14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, en que el activador es óxido de potasio.

15.- Un procedimiento según las reivindicaciones 12 y 14, en que el catalizador contiene níquel y óxido de potasio.

30 16.- Un procedimiento según una cualquiera



22 N

de las precedentes reivindicaciones, en que el catalizador comprende un soporte poroso sólido impregnado con el metal o metales catalíticamente activos.

5 17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, en que el soporte está también impregnado con el compuesto activador.

18.- Un procedimiento según las reivindicaciones 16 ó 17, en que el soporte consiste predominantemente en espinela de aluminio y magnesio,  $MgAl_2O_4$ .

10 19.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en que el catalizador es del tipo precipitado.

15 20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, en que el catalizador precipitado conjuntamente está compuesto sustancialmente por  $MgO$ ,  $MgAl_2O_4$  y  $Ni$ .

21.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el activador es hidrazina o hidrazina sustituida con un grupo alcohol  $C_1$  a  $C_{10}$ .

20 22.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en que el activador es una amina alifática  $C_1$  a  $C_{10}$ .

25 23.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en que la reacción de reforma se lleva a cabo bajo condiciones autotérmicas, estando la proporción  $O:C$ , en la cantidad total del gas de alimentación, dentro del margen de 0,8 a 1,8.

344923

22 NOV



24.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZ-  
CLAS DE GAS QUE TIENEN ALTA POTENCIA CALORIFICA.

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

5

Esta Memoria consta de veinticinco hojas  
escritas por una sola de sus caras.

22 NOV. 1966

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu  
*Alberto de Elzaburu*

344923