

346776

PATENTE DE INVENCION

D.Z.24 572.

346776



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un gas de síntesis"

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

=====

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de gas de síntesis en dos etapas, cuya primera consiste en producir, en un reactor adiabático, un gas rico en metano, y la segunda, en craquear completamente

346776

-2-



este gas en un reactor tubular para obtener un gas rico en hidrógeno.

- Es conocida la reacción de hidrocarburos saturados gaseosos, tales como por ejemplo metano, etano, etc., con vapor de agua a temperaturas elevadas y en presencia de catalizadores, de la que resulta una mezcla de gases constituida esencialmente por hidrógeno, monóxido de carbono, bióxido de carbono y metano.
5. Por regla general, esta reacción se efectúa a temperaturas superiores a 600°C y en presencia de catalizadores a base de níquel, que contienen determinados materiales soporte, tales como por ejemplo magnesia, alúmina, caolín y, además,
10. en muchos casos un aglutinante hidráulico para que el catalizador presente la resistencia mecánica requerida. Como aglutinante hidráulico se emplean generalmente los cementos comerciales, por ejemplo, cemento de alúmina o cemento Portland.
15. Se ha mostrado, sin embargo, que los catalizadores acreditados en el cracking de hidrocarburos saturados gaseosos, al utilizarse en el cracking de hidrocarburos de punto de ebullición más elevado, por ejemplo los del intervalo de ebullición de las gasolinas, y especialmente en el caso de que éstos contengan compuestos no saturados, desarrollan una fuerte actividad separadora de carbono y tienden a menudo a desintegrarse, lo cual da lugar a obstruc-
- 20.
- 25.
- 30.

346776 -4-



- en hornos tubulares, a través de cuyos tubos verticales rellenos de catalizador y calentados exteriormente, pasa la corriente de los hidrocarburos que han de craquearse. De este tipo de hornos se hace uso para producir gases de cracking ricos en hidrógeno, por ejemplo, gas de alumbrado y gas de síntesis, porque el balance de energía es negativo en este proceso, es decir, se impone la necesidad de aportar calor. En cambio,
5. el cracking de hidrocarburos con 2 o un número mayor de átomos de carbono, con ayuda de vapor de agua, a metano o bien a un gas rico en metano, es un proceso ligeramente exotérmico, por lo que no es necesario utilizar un horno tubular para producir estos gases ricos en metano;
10. en efecto, el cracking puede tener lugar en un reactor adiabático, por ejemplo en un horno de cuba, cuya construcción es mucho menos complicada que la de un horno tubular, por cuyo motivo
15. se hace uso, en la técnica industrial, de este tipo de reactores cuando se trata de producir un gas que contiene un porcentaje elevado de metano. El gas que resulta de esta reacción ligeramente exotérmica se diluye entonces, por
20. ejemplo con un gas más pobre en calorías de otra procedencia, para comunicarle las características normalizadas del gas del alumbrado.
- 25.

También ha sido propuesto ya someter el gas rico en metano resultante de la reacción

30. arriba descrita, a un segundo proceso de cracking

346776 -5-



- con vapor, a temperaturas superiores a 550°C y en presencia de catalizadores a base de níquel, con el objeto de reducir su contenido en metano y así obtener un gas de alumbrado de características conformes con las normas respectivas. En cambio, esta forma de proceder no ha sido propuesta, hasta ahora, para la producción de gases de síntesis, es decir, gases que contienen principalmente hidrógeno y monóxido de carbono
5. y cantidades mínimas de metano, por ejemplo, un porcentaje inferior a 10,2% en volumen. Y en efecto, desde el punto de vista técnico, tal método debía de parecer poco oportuno al especialista del ramo, puesto que delante del reactor tubular que suele utilizarse para la producción de gas de síntesis con catalizadores de níquel alcalinizados, sería entonces necesario disponer un horno de cuba, disposición ésta que resultaría poco económica en el caso
10. de operar con la carga del catalizador usual en la primera etapa de la producción de un gas rico en metano, es decir, inferior a 2 kg de hidrocarburo por litro de catalizador y hora, ya que el horno de cuba debería tener entonces dimensiones desproporcionadamente grandes. Por
15. otra parte, se sabía por experiencia que al operar con una carga del catalizador superior a 2 kg/l/h, se corre el riesgo de conseguir sólo una descomposición incompleta de los hidrocarburos superiores a metano.
- 20.
- 25.
- 30.

346776 -6-



- Ha sido descubierto ahora el hecho sorprendente de que en caso de combinar un reactor adiabático con un horno tubular y operar con cargas elevadas en el reactor adiabático
5. (el cual puede tener entonces dimensiones relativamente pequeñas), no resulta nada desventajoso el que los hidrocarburos descargados del reactor adiabático no hayan sido craqueados completamente a metano, puesto que tal combinación
10. de un reactor adiabático con un horno tubular, conjuntamente con las cargas, cantidades de catalizador y temperaturas oportunas más abajo indicadas, permite convertir el hidrógeno prácticamente la totalidad de los hidrocarburos de
15. partida procedentes de la primera etapa de la reacción sin haber sido craqueados completamente a metano, conversión ésta que tiene lugar en el reactor tubular montado detrás del horno adiabático y sin que se imponga la necesidad de operar
20. allí con un catalizador de níquel alcalinizado.

- Ha sido encontrado, pues, que por descomposición catalítica de hidrocarburos con un número de átomos de carbono comprendido entre
25. 2 y 30, preferentemente naftas, es decir, hidrocarburos con 4 hasta 15 átomos de carbono, con la ayuda de vapor de agua, se puede obtener gases de síntesis sin que aparezcan los inconvenientes arriba enumerados, si se realiza la citada descomposición o cracking en dos etapas,
- 30.

346776

-7-



14 NOV. 1967

- cuya primera consiste en craquear el material de partida con vapor de un reactor adiabático sin aportar calor desde fuentes ajenas, a temperaturas comprendidas entre
5. 350 y 550°C, operando con una carga del catalizador de 2 kg, como mínimo, de hidrocarburos por litro de volumen del catalizador y hora, y empleando un catalizador que contiene entre un 25 y 55% en peso
10. de níquel y/o cobalto, que presenta una superficie interior de más de 20 m²/g y que contienen, como material soporte, óxidos y/o silicatos precipitados del magnesio, calcio, bario, cinc, aluminio
15. y/o titanio, y
- cuya segunda etapa consiste en craquear el gas obtenido en la primera etapa, a temperaturas de entre 400 y 900°C, en un horno tubular al cual se aporta calor
20. desde fuentes ajenas, en presencia de catalizadores a base de níquel y/o cobalto, estando integrada la capa catalítica en la entrada del horno por un catalizador que contiene entre un 15 y
25. 55% en peso de níquel y/o cobalto y, convenientemente, un aglutinante hidráulico, y la capa catalítica en la salida del horno, por el mismo catalizador que en
30. la entrada del horno, u otro catalizador a base de níquel apropiado para convertir



el metano en hidrógeno.

- Aunque el procedimiento objeto de la presente invención permite obtener, del reactor tubular, un gas integrado principalmente por CO y H₂, resulta más ventajoso producir un gas que contenga todavía hasta un 15% en volumen de metano, y convertir este metano, según los métodos usuales, en un horno de cuba provisto de catalizadores, con la ayuda de oxígeno y/o aire, en CO y H₂.
- 5.
10. Entre las primeras materias apropiadas para el procedimiento conforme a la presente invención, figuran en primer lugar los hidrocarburos pobres en azufre del intervalo de ebullición de las gasolinas, es decir, cualquier fracción que hierve entre unos 30 y 200°C, aproximadamente.
15. Entran, además, en consideración las mezclas de hidrocarburos con 2, 3, 4 y 5 átomos de carbono, y entre ellas, también las que contienen hidrocarburos no saturados, por ejemplo etileno, propileno y butilenos.
20. El procedimiento objeto de la presente invención permite obtener gases craqueados ricos en hidrógeno de diferentes composiciones, dependiendo éstas de la presión y temperatura elegidas y de la cantidad de vapor de agua añadida. El objeto de
25. la presente invención, la constituye, sin embargo, la producción de un gas rico en hidrógeno, pero pobre en metano, Si se desea obtener un gas de síntesis con un contenido relativamente elevado en monóxido de carbono, por ejemplo para la síntesis del
- 30.

346776 -9-



metanol, se puede añadir bióxido de carbono al vapor empleado.

5. Por regla general, la relación vapor de agua/C asciende a 1,5 como mínimo, preferentemente a 2 hasta 5, y especialmente 2,5 hasta 3,5 moles de vapor de agua por átomo gramo de carbono en el material de partida.

10. La primera etapa del proceso de cracking conforme a la presente invención tiene lugar en reactores de construcción convencional, principalmente los hornos de cuba usuales en la técnica industrial para reacciones adiabáticas o ligeramente exotérmicas, los cuales contienen una sola capa integrada de catalizador, es decir, sin subdividir.

15. Las cantidades de la mezcla de hidrocarburos a craquear que se hacen pasar a través del reactor adiabático, pueden ser muy elevadas; la cantidad de paso debe ascender por lo menos a 2 kg de mezcla de hidrocarburos de partida por litro de volumen del catalizador y hora. Por regla general, se opera con 2,0 hasta 3 kg/l/h.

20. La temperatura de cracking en el reactor adiabático suele estar comprendida entre aproximadamente 350 y 550°C, ascendiendo entonces la temperatura de entrada de la mezcla de hidrocarburos precalentada, a 350-500°C, aproximadamente, y la temperatura de salida, a 400-550°C, aproximadamente.

25. El gas craqueado descarga del reactor adiabático puede cargarse luego en el reactor tubular montado detrás, sin que se imponga la necesidad de

30.

346776

-10-



4 NOV. 1967

5. calentarlo adicionalmente. En ciertos casos, resulta, sin embargo, ventajoso calentarlo a una temperatura de unos 50 hasta 200°C superior, mediante un intercambio de calor con los gases de combustión calientes del reactor tubular, antes de introducir los gases de cracking en el reactor tubular.

10. El catalizador que se carga en el reactor adiabático, contiene entre un 25 y 55% en peso de níquel y/o cobalto, preferentemente níquel en una cantidad comprendida entre el 30 y 45% en peso. El catalizador debe presentar preferentemente una superficie interior de entre 30 y 300 m²/g, convenientemente entre 50 y 250 m²/g.

15. Una forma preferida de realizar el procedimiento objeto de la presente invención, consiste en utilizar silicato de magnesio y especialmente silicato de magnesio precipitado, como material soporte, al cual se añade eventualmente un 5 hasta 20% en peso de un aglutinante hidráulico, por ejemplo aluminato de calcio puro. En ciertos casos, resulta ventajosa también la adición de un compuesto del cromo. Se ha mostrado conveniente calcinar el catalizador a temperaturas de entre 550 y 650°C, aproximadamente.

25. En cuanto al catalizador a utilizar en la entrada del reactor tubular, entran en consideración los catalizadores que contienen entre un 15 y 55% en peso de níquel y/o cobalto, entre los cuales se da la preferencia a aquellos que contienen níquel como componente activo; en particular, los cataliza-
- 30.

346776

-11-



- dores con un 35 hasta 50% en peso de níquel han manifestado una eficacia extraordinaria. Resulta ventajoso utilizar catalizadores exentos de álcali o, por lo menos, pobres en álcali, es decir, que contengan por ejemplo menos de un 0,5% en peso del álcali, referido a metal alcalino.
5. Como materiales soporte, entran en consideración, en primer lugar, la alúmina, la magnesia y el bióxido de circonio, a los que conviene añadir un aglutinante hidráulico, por ejemplo, cementos de alúmina o, preferentemente, aluminatos de calcio puros. En caso de utilizar mezclas de óxido de magnesio con óxido de aluminio, la relación en peso de óxido de magnesio a alúmina está
10. generalmente comprendida entre 0,1 y 7 aproximadamente, preferentemente entre 1,3 y 3,4 aproximadamente. Aunque no existe inconveniente en emplear óxidos de magnesio técnicos y alúminas técnicas,
15. para la preparación de los catalizadores, resulta más ventajoso partir de materiales de la mayor pureza posible y que estén sobre todo exentos de silicatos. El catalizador de la primera capa presenta convenientemente una superficie interior superior a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 18 hasta
20. $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Resulta particularmente ventajoso disponer en una entrada del reactor tubular, un catalizador rico en níquel, es decir, con un contenido en níquel del 40% en peso, por ejemplo, y que contenga como material soporte, óxido de magnesio y
25. óxido de aluminio en una relación en peso óxido
- 30.

346776 -12-



de magnesio/óxido de aluminio de 1/7 hasta 7, además de un aglutinante hidraulico, cuya cantidad, referida al catalizador, está comprendida entre el 5 y 25% en peso.

5. La segunda capa catalitica en el reactor tubular puede tener la misma constitución que el catalizador en la entrada del horno, es decir, los tubos del reactor tubular pueden estar cargados de un catalizador uniforme, disposición ésta que resulta particularmente ventajosa desde el punto de vista técnico. Sin embargo, no existe tampoco inconveniente en emplear para esta segunda capa catalítica, un catalizador diferente, a base de cobalto o níquel, apropiado para craquear metano a hidrógeno. Este catalizador contiene entre un 6 y 55% en peso, especialmente entre un 15 y 25% en peso de cobalto y/o níquel y debe, convenientemente, estar exento o al menos pobre en compuestos alcalinos, es decir, contener por ejemplo, menos de un 0,5% en peso de álcali, referido a metal alcalino. Se han obtenido resultados particularmente favorables con un catalizador de níquel calcinado, con óxido de magnesio y óxido de aluminio como material soporte.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Según una forma particularmente ventajosa de realizar el procedimiento objeto de la presente invención, se utiliza como segunda capa catalítica un catalizador de níquel calcinado a temperaturas superiores a 1050°C, que contienen entre un 10 y 30% en peso, preferentemente entre un 15
- 30.

346776 -13-



y 25% en peso de níquel y un 10 hasta 70% en peso, especialmente un 40 hasta 50% en peso de óxido de magnesio y cuyo contenido en alúmina está comprendido entre el 10 y 65% en peso, preferentemente entre el 15 y 30% en peso.

5.

La cantidad de la capa primera de catálisis, dispuesta en la entrada del horno, representa por lo menos la mitad, preferentemente hasta 2/3 de la cantidad total del catalizador dispuesto en el interior de los tubos.

10.

Por regla general, se realiza el procedimiento objeto de la presente invención a una presión comprendida entre 5 y 100 at, ventajosamente entre 10 y 50 at.

15.

El procedimiento de la presente invención facilita el cracking de hidrocarburos gaseosos y/o evaporables con rendimientos elevados y cargas considerables del catalizador, sin que aparezcan perturbaciones debidas a la formación de negro de humo o álcali desprendido.

20.

Ejemplo:

En un reactor adiabático se dispusieron 168 cm³ de un catalizador constituido por un 40% en peso de níquel, un 2% en peso de cromo, y silicato de magnesio sintético como soporte. El catalizador había sido calcinado a 550°C y presentaba una superficie interior de 183 m²/g. En un segundo reactor de forma de un tubo calentado exteriormente, montado detrás del mencionado reactor adiabático, se cargaron 270 cm³ de un catalizador constituido

25.

30.



por un 40% en peso de níquel, un 20% en peso de un aluminato de calcio como aglutinante hidráulico, y óxido de magnesio. Los catalizadores introducidos en los hornos en estado de óxido se redujeron con hidrógeno antes de la puesta en marcha del ensayo.

5. En la instalación compuesta de las dos etapas señaladas, se introdujo una mezcla de vapores de 370 g/h de bencina ligera y 1 614 g/h de agua. En la salida de la primera etapa, la temperatura ascendió a 485°C, en la salida de la segunda etapa, a 780°C, y la presión de esta última zona, a 20 atms. rel. La carga del catalizador, referida a la primera etapa de catálisis, ascendió a 2,2 kg de bencina por l de catalizador y h. La mezcla saliente de la primera etapa se llevó a la segunda sin calentamiento intermedio adicional. En la salida de la segunda etapa, se obtuvieron unos 1770 NI/h de gas craqueado seco de la siguiente composición:
10. 17,2 % en volumen CO₂
20. 10,6 % en volumen CO
- 66,4 % en volumen H₂
- 5,8 % en volumen CH₄
- En el transcurso del ensayo, no aparecieron perturbaciones algunas gracias a la ausencia de depósitos de carbono formado. Aunque en la primera capa, el grado de conversión de la bencina de partida, que inicialmente ascendió al 100%, se redujo al 60% en peso, aprpximadamente, en el transcurso de varios meses de funcionamiento, no aparecieron perturbaciones debidas a depósitos de carbono, en la segunda capa.
- 25.
- 30.

346776 -15-



- 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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 4 de noviembre de 1966, bajo el número B 89685
5. IVa/12i, acogiéndose 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 PARA LA OBTENCION DE UN GAS DE SINTESIS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1a.- Procedimiento para la obtención de ^{un} gas de síntesis, por descomposición catalítica, con vapor de agua, de hidrocarburos con
15. un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 30, caracterizado porque en una primera etapa, se craquea el material de partida con vapor en un reactor adiabático, a temperaturas comprendidas entre 350 y 550°C, operándose con una carga del catalizador de 2kg como mínimo, de hidrocarburos por litro de catalizador y hora y empleándose un catalizador que contiene entre un
20. 25 y un 55% en peso de níquel y/o cobalto, que presenta una superficie interior de más de 20
25. m²/g y que contiene como material soporte, óxi-
- 30.

346776-16-

4 NOV. 1967



- dos y/o silicatos precipitados del magnesio, calcio, bario, cinc, aluminio y/o titanio, y en una segunda y última etapa se craquea el gas obtenido de la primera etapa, en un horno tubular, a
5. temperaturas comprendidas entre 400 y 900°C y en presencia de catalizadores a base de níquel y/o cobalto, estando integrada la capa catalítica en la entrada del horno por un catalizador que contiene entre un 15 y un 55% en peso de níquel y/o
10. cobalto y, convenientemente, un aglutinante hidráulico, y la capa catalítica en la salida del horno, por el mismo catalizador que en la entrada del horno, u otro catalizador a base de níquel, apropiado para convertir metano en hidrógeno.

15. 2ª.-Procedimiento para la obtención de un gas de síntesis, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

4 NOV. 1967

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK Aktiengesellschaft:

J. GOMEZ ACEDO Y MOJES
p. p. Firmado: A. GARCIA NAVO