

347180

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS QUE
CONTIENEN HIDROGENO Y UNO O MAS HIDROCARBUROS "
(Clase Internacional C10g C01b)

=====



Esta invención se refiere a un procedimiento para la conversión de hidrocarburos con vapor de agua en presencia de un catalizador, para la preparación de mezclas que contienen hidrógeno y uno o más hidrocarburos.

5 La conversión de hidrocarburos con vapor de agua en presencia de un catalizador para la preparación de hidrógeno es una técnica conocida, siendo usualmente níquel el catalizador empleado en este procedimiento.

10 Los catalizadores de níquel como tal son activos pero sensibles al azufre, y por tanto, para el procedimiento a escala técnica, los aceites hidrocarbonados disponibles, que normalmente contienen azufre, han de ser desulfurados.

15 Otra técnica conocida es llevar a cabo la conversión de hidrocarburos con vapor de agua con ayuda de catalizadores que son insensibles al azufre, tales como, por ejemplo, catalizadores de renio sulfurados sobre un soporte.

20 Se ha descubierto ahora que se obtiene una operación más estable si la conversión de hidrocarburos con vapor de agua tiene lugar con adición de hidrógeno y en presencia de un catalizador sobre un soporte, catalizador que contiene uno o más metales de los grupos V a VIII inclusive del Sistema Periódico de los Elementos.

25 La invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para la preparación de mezclas que contienen hidrógeno y uno o más hidrocarburos por conversión catalítica de hidrocarburos con vapor de agua, caracterizado porque la conversión de hidrocarburos con vapor de agua tiene lugar con adición de hidrógeno y en presencia de un cataliza

30



dor sobre un soporte, catalizador que contiene uno o más metales de los grupos V a VIII inclusive del Sistema Periódico de los Elementos.

5 En el procedimiento según la invención, se añaden preferiblemente al menos 100 l. en condiciones normales, y más preferiblemente más de 200 l. en condiciones normales de hidrógeno por litro de los hidrocarburos que han de ser convertidos, dándose la mayor preferencia a una cantidad de al menos 400 l. en condiciones normales de hidrógeno, tal como por ejemplo 800 l. en condiciones normales, con la que se obtuvieron excelentes resultados.

10 La cantidad de hidrógeno requerida puede ser determinada en cada caso de una manera simple por los expertos en la técnica. Esta cantidad depende, entre otras cosas, de la naturaleza del catalizador empleado, de la composición del material de partida, del tiempo de reacción, temperatura de reacción, presión de reacción, y cantidad de vapor de agua empleada.

20 El hidrógeno puede ser añadido de cualquier forma deseada, por ejemplo craqueando parcialmente el material de partida antes de convertirle con vapor de agua. Los gases que contienen hidrógeno, como por ejemplo gas de salida del aparato de reformado, gas de generador, gas de horno de coque, gases de craqueado y similares pueden también emplearse con éxito. Se prefiere que el hidrógeno añadido conste entera o parcialmente de parte del gas producido, del que, si se desea, pueden eliminarse los componentes no deseables.

30 El contenido de metal o metales del grupo V al VIII inclusive del catalizador puede variar entre muy am-



15

plios límites. Preferiblemente, esta cantidad se encuentra entre 0,1 y 30 por ciento en peso, y más preferiblemente entre 0,5 y 15 por ciento en peso, siempre calculado con respecto a la cantidad de material de soporte.

5 Los catalizadores pueden ser utilizados en varias formas, por ejemplo como metal y/o como óxido. No obstante, se prefiere la forma sulfurada, porque en el procedimiento de la presente invención los sulfuros de metales poseen normalmente la actividad más alta.

10 Se obtienen resultados favorables con catalizadores que contienen renio o molibdeno, níquel y/o cobalto, estando presentes el metal o metales entera o parcialmente en forma sulfurada.

15 Además, se ha comprobado que puede conseguirse una mayor conversión del hidrocarburo, así como una vida más larga del catalizador empleando activadores; son materiales seleccionables para este fin uno o más metales del grupo I del Sistema Periódico de los Elementos, y en particular combinaciones de metales de las columnas derecha e
20 izquierda de este grupo. Se obtienen resultados muy buenos con catalizadores que contienen, además de renio, también plata y potasio.

25 Si se desea, la conversión de hidrocarburos con vapor de agua según la invención puede tener lugar en presencia de amoníaco o compuestos que, en las condiciones existentes, se convierten total o parcialmente en amoníaco. La adición de estos compuestos conduce a un considerable aumento en la estabilidad del catalizador, y como resultado se consigue una conversión más uniforme del material de
30 partida. Como se ha indicado ya anteriormente, el cataliza



dor en forma sulfurada es el más activo.

La sulfuración del catalizador metálico y/o de óxido puede tener lugar haciendo pasar sulfuro de hidrógeno sobre él, y preferiblemente una mezcla de sulfuro de hidrógeno e hidrógeno.

No obstante, la sulfuración puede realizarse también con éxito haciendo pasar un aceite de hidrocarburo que contiene azufre, que hierve a menos de 350°C, sobre el catalizador metálico y/o de óxido. También en este caso se prefiere que la sulfuración tenga lugar en presencia de hidrógeno.

Se obtienen resultados favorables cuando la sulfuración es llevada a cabo en fase líquida y en presencia de hidrógeno con un aceite de hidrocarburo que contiene azufre, obtenido por destilación primaria de petróleo crudo.

Como soportes del catalizador se emplean preferiblemente alúminas naturales o sintéticas. Son menos adecuados los soportes con propiedades fuertemente ácidas, tales como la sílice y la sílice-alúmina. En general, la presencia de una cierta cantidad de otros óxidos además de la alúmina no presenta dificultades. El contenido de sílice del soporte no ha de ser, ventajosamente, superior al 5 por ciento en peso. Se prefiere el uso de alúminas que no contiene más del 0,5 por ciento en peso de sílice.

Se ha comprobado también que el catalizador total o parcialmente desactivado puede ser regenerado y empleado una vez más. El catalizador total o parcialmente desactivado se regenera preferiblemente por medio de un tratamiento a una temperatura elevada, por ejemplo de 400 a 500°C, y,



15

5 si es necesario, a presión elevada con una mezcla de gases que contiene oxígeno y vapor de agua, y subsiguiente resulfuración por uno de los procedimientos explicados anteriormente en la Memoria. Como fuente de oxígeno en la regeneración se emplea usualmente aire.

Los materiales de base que pueden elegirse para la preparación de mezclas que contienen hidrógeno y uno o más hidrocarburos, son los hidrocarburos que hierven a menos de 250°C.

10 Otros hidrocarburos para su conversión en el procedimiento según la invención pueden ser los alcohol aromáticos, para la preparación de hidrocarburos aromáticos con un peso molecular inferior, hidrógeno y probablemente hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular.

15 Se comprueba que los alcohol aromáticos se desalcoholan de modo incompleto pero selectivo. Por ejemplo, el producto de reacción obtenido de la conversión del tolueno consta de hidrógeno, benceno, dióxido de carbono y tolueno sin convertir, mientras que sólo se forman trazas de monóxido de carbono y metano. No obstante, reciclando el tolueno sin convertir puede conseguirse una conversión completa en hidrógeno, benceno y dióxido de carbono.

20 Se observa que la producción neta de hidrógeno es suficiente, o casi suficiente, para convertir el benceno producido en ciclohexano, si se desea.

25 De modo idéntico, los xilenos, el etilbenceno y los alcohol benceno superiores pueden ser convertidos, según el procedimiento de la invención, en benceno, hidrógeno y dióxido de carbono.

30 En lugar de hidrocarburos aromáticos puros, tales



como el tolueno, también pueden emplearse fracciones de -
aceites aromáticos, tales como las que contienen tolueno.

El procedimiento según la invención es muy ade-
cuado para convertir fracciones de aceites de hidrocarbu-
5 ros que hierven a menos de 250°C en hidrógeno e hidrocar-
buros de peso molecular inferior. Son materiales de parti-
da muy adecuados para este fin las fracciones de C₅ a C₇
de naturaleza alifática, nafténica, así como aromática,
fracciones de cabeza y fracciones de nafta ligera obtenidas
10 por destilación primaria o directa, así como fracciones de
hidrocarburos obtenidas por reformado catalítico, o por
craqueamiento con vapor de agua, de fracciones de hidrocar-
buros ligeras.

En muchos casos, la presencia en el material de
15 partida de una cierta cantidad de compuestos de azufre,
por ejemplo de 0,001 a 10 por ciento en peso de compuestos
de azufre (calculado en forma de azufre), ha demostrado -
ser ventajosa para combatir la pérdida de azufre del cata-
lizador.

También pueden utilizarse compuestos de azufre
20 como material de partida. Según el procedimiento de la in-
vención, puede ser convertido, por ejemplo, benzotiofeno
en tolueno (y sulfuro de hidrógeno), que después puede reac-
cionar más para formar benceno, hidrógeno y dióxido de -
25 carbono.

El nuevo procedimiento es muy adecuado para las
fracciones de hidrocarburos cuyo intervalo de ebullición
se encuentra entre 50 y 200°C, para ser convertidas en pro-
30 pano, butanos, y fracciones de hidrocarburos de bajo punto
de ebullición con un mayor número de octano.



Para la preparación de estas fracciones más ligeras de hidrocarburos con un mayor número de octano, son materiales de partida particularmente elegibles los naftenos o las fracciones de hidrocarburos nafténicos. Se obtienen resultados muy favorables si el material de base -
5 empleado es una fracción de hidrocarburo nafténico que contiene al menos 20, y preferiblemente al menos 40 por ciento en peso de hidrocarburos nafténicos.

La cantidad de vapor de agua empleada es, preferiblemente, de entre 0,1 y 5, y más preferiblemente -
10 entre 0,5 y 2 moles por átomo de carbono en el material de base.

La presión a que puede llevarse a cabo el procedimiento según la invención puede variar entre límites muy amplios. Preferiblemente, la presión está entre 5 y
15 80 kg/cm², y más preferiblemente entre 15 y 50 kg/cm².

También la temperatura a que se lleva a cabo el procedimiento puede variar entre límites muy amplios, y preferiblemente se encuentra entre 400 y 800°C, y más
20 preferiblemente entre 500 y 600°C.

En el procedimiento según la invención, la cantidad de material de base que se hace pasar a través del catalizador, por hora y por litro del mismo, usualmente varía preferiblemente entre 0,1 y 5 litros, y más preferi-
25 blemente entre 0,5 y 1 litro.

El procedimiento según la invención se presta perfectamente a ser realizado en varias etapas, en cuyo caso se prefiere emplear temperaturas superiores en las sucesivas etapas.

30 En algunos casos es aconsejable separar, después



de la conversión de los hidrocarburos con vapor de agua, el sulfuro de hidrógeno y/o el dióxido de carbono formados. En otros casos, puede ser realmente aconsejable no eliminar el sulfuro de hidrógeno o eliminarlo sólo parcialmente, con el resultado de que se contrarresta la pérdida de azufre del catalizador, cuando se recicla parte del gas producido.

Como ya se ha indicado anteriormente, se forman pequeñas cantidades de monóxido de carbono en el procedimiento según la invención. Si se desea, el monóxido de carbono puede ser convertido en dióxido de carbono e hidrógeno, con vapor de agua, de una forma conocida. Un procedimiento alternativo para la separación del monóxido de carbono formado consiste en convertirlo en metano y agua con la ayuda de hidrógeno.

El procedimiento según la invención puede ser realizado continuamente o semi-continuamente, y se ilustra con ayuda de los siguientes ejemplos, que no son limitativos.

EJEMPLO I

Para investigar la influencia de la adición de hidrógeno al emplear un catalizador que contiene 3,85 partes en peso de renio por cada 100 partes en peso de alúmina, se llevaron a cabo dos experimentos continuos, no añadiéndose hidrógeno en el experimento 1, y añadiéndose en el experimento 2 200 l. en condiciones normales (LCN) de hidrógeno técnicamente puro por litro de material de partida, en condiciones similares por lo demás.

El material de partida escogido era una nafta



con un intervalo de ebullición de desde 120 a 160°C, obtenido por destilación primaria de un crudo del Oriente - Medio. El contenido de azufre de esta nafta era de 400 - ppm. en peso.

5 Los experimentos se llevaron a cabo en las siguientes condiciones de reacción:

	Temperatura	525°C
	Presión	40 kg/cm ²
10	velocidad espacial de la nafta	0,5 l./l. de catalizador/hora
	relación de vapor de agua a nafta	2 kg/l.

Los resultados de estos dos experimentos se han representado gráficamente en la figura I. En esta figura, la conversión, en %, (eje vertical), ha sido representada gráficamente frente al número de horas de funcionamiento - (eje horizontal). La curva 1 de esta figura da los resultados sin adición de hidrógeno, y la curva 2 los resultados obtenidos con la adición de 200 LCN de hidrógeno por litro de nafta.

20 De la figura I se deduce que, en condiciones similares, por lo demás, la adición de hidrógeno tiene un efecto favorable en la estabilidad del catalizador.

La composición media de los productos gaseosos de reacción es como sigue:

	Exp. 1 <u>sin H₂</u>	Exp. 2 <u>con H₂</u>
25 H ₂ , % en peso	7,4	8,1 (corregido para el H ₂ añadido)
CO ₂ , calculado como C, % en peso	12,5	11,5
CO, " " C, % en peso	0,4	0,4
C ₁ , , % en peso	17,8	16,3
C ₂ , , % en peso	22,2	21,4
C ₃ , , % en peso	26,4	29,6
C ₄ , , % en peso	13,1	12,6
30 pureza del H ₂ , % en vol.	66	81



La conversión media en el experimento 1 (50 horas de trabajo) llegó a 27%, y en el experimento 2 este - valor (100 horas de trabajo) fué de 35%. En este ejemplo y en los siguientes, el tanto por ciento de conversión se define como reducido al 100% por el tanto por ciento de - producto de reacción que contiene más de 4 átomos de carbono por molécula. En este ejemplo y en los siguientes, la pureza del hidrógeno se expresa como

5

10

$$\frac{\% \text{ en vol. de H}_2}{\% \text{ en vol. de (H}_2\text{+C}_1\text{+C}_2)} \times 100\%$$

Se observa que los catalizadores empleados en este ejemplo y en los siguientes fueron invariablemente presulfurados con una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, después de lo cual la relación de volúmen fué de 9:1 a una temperatura máxima de 375°C.

15

EJEMPLO II

En estos experimentos se investigó la influencia de la adición de hidrógeno empleando un catalizador que - contiene 3,85 partes en peso de renio, 1,25 partes en peso de cobalto y 0,2 partes en peso de potasio por cada 100 - partes en peso de alúmina.

20

El material de base utilizado era la nafta mencionada en el Ejemplo I. El experimento 3 fué llevado a - cabo sin adición de hidrógeno; en el experimento 4 se añadieron también 200 LCN de hidrógeno técnicamente puro por litro de nafta por hora. Las condiciones de reacción empleadas fueron idénticas a las del ejemplo I.

25

Los resultados obtenidos han sido representados gráficamente en la figura II, de una forma análoga a la de



la figura I; la curva 3 representa los resultados obtenidos sin adición de hidrógeno y la curva 4 los obtenidos con adición del mismo. También en este caso, la figura II muestra claramente el efecto beneficioso de la adición de hidrógeno en la estabilidad del catalizador.

La composición media de los productos gaseosos de reacción era como sigue:

	Exp. 3 <u>sin H₂</u>	Exp. 4 <u>con H₂</u>
H ₂ , % en peso	7,8	5,8 (corregidos para el H ₂ añadido)
CO, calculado como C, % en peso	9,4	9,1
CO ₂ , " " " " % en peso	0,4	0,4
C ₁ , " " " " % en peso	16,4	14,2
C ₂ , " " " " % en peso	25,8	21,3
C ₃ , " " " " % en peso	26,1	30,5
C ₄ , " " " " % en peso	14,1	18,7
púreza de H ₂ , % en volumen	66	79

La conversión media en el experimento 3 (50 horas de trabajo) llegó al 20%; en el experimento 4 esta cifra (100 horas de trabajo) fué de 37%.

EJEMPLO III

En este ejemplo se dan los resultados de tres experimentos en los que se varió la cantidad de hidrógeno técnicamente puro añadido, utilizando un catalizador que contenía 3,85 partes en peso de renio, 2,35 partes en peso de plata y 0,2 partes en peso de potasio, por cada 100 partes en peso de alúmina.

El material de base usado fué también la nafta mencionada en los ejemplos I y II. Los experimentos 5, 6 y 7 fueron llevados a cabo con adición de 100 LCN, 200LCN y 800LCN, respectivamente, de hidrógeno por litro de naf-



ta.

Por lo demás, las condiciones de reacción eran similares a las explicadas en los Ejemplos I y II. Los resultados de los experimentos se representan graficamente en la figura III, también de la misma forma que la figura I, representando las curvas 5,6 y 7 los resultados obtenidos en los experimentos 5, 6 y 7 respectivamente.

La figura III muestra claramente que un aumento, en la cantidad de hidrógeno añadido, de 100 a 200 LCN de hidrógeno por litro de nafta, tiene un efecto muy favorable en la estabilidad del catalizador, y que la adición de 800 LCN de hidrógeno por litro de nafta da como resulta do una operación virtualmente estable.

La composición media de los productos gaseosos de reacción era como sigue:

	Exp. 5 100LCN de H ₂	Exp. 6 200LCN de H ₂	Exp. 7 800LCN de H ₂
H ₂ , % en peso	6,9 (a)	7,5 (a)	8,4 (a)
CO ₂ , calculado como C, % en peso	9,3	10,1	6,7
CO, " " " % en peso	0,1	0,3	0,1
C ₁ , " " " % en peso	15,2	13,8	15,0
C ₂ , " " " % en peso	23,8	19,4	19,4
C ₃ , " " " % en peso	29,6	29,8	27,4
C ₄ , " " " % en peso	15,1	19,0	22,9
pureza de H ₂ % en volumen	77	83	93

(a) Corregido para el H₂ añadido

La conversión media durante 100 horas de trabajo llegó, en el experimento 5, al 29%, en el experimento 6 al 34% y en el experimento 7 al 32%.

EJEMPLO IV

En este ejemplo se dan el contenido en compuestos aromáticos y el número de octano de la parte del producto



de reacción que contiene más de 4 átomos de carbono por molécula, obtenido en los experimentos 1 a 7.

El material de partida empleado, una nafta obtenida por destilación directa de petróleo crudo, como ya se ha indicado anteriormente, contenía 15,5% en vol. de compuestos aromáticos (determinado según el método FIA), mientras que los números de octano F-1-0 y F-1-1 $\frac{1}{2}$ de esta nafta eran inferiores, respectivamente, a 34 y 47.

10	Composición del catalizador	H ₂ añadido	Conteni	Número de		Conver- sión me- dia, %
			do de - comp. aro máticos	F-1-0	F-1-1 $\frac{1}{2}$	
	Al ₂ O ₃ /Re	0	42	-	-	37
		200	44	77	85	35
	Al ₂ O ₃ /Re/Co/K	0	41	-	-	20
		200	54	86	92	37
	Al ₂ O ₃ /Re/Ag/K	100	38	-	-	29
		200	61	88	94	34
15	"	800	71	100	104	32

Las cifras anteriores muestran claramente que la conversión de la nafta con vapor de agua y con adición de hidrógeno da como resultado un aumento muy importante en el contenido de compuestos aromáticos de la parte de producto efluente que contiene más de 4 átomos de carbono por molécula, y que esta parte tiene un elevado número de octano, como resultado de lo cual es muy adecuado como componente para gasolina de alta calidad.

EJEMPLO V

En este ejemplo se dan los resultados de dos experimentos en los que se utilizó el catalizador descrito en el ejemplo III. También en este caso el material de partida era una nafta con un intervalo de ebullición de desde 120 a 160°C, procedente del Oriente Medio.



Los experimentos fueron realizados en las siguientes condiciones de reacción:

	temperatura	500°C
	velocidad espacial de la nafta	0,25 l./l. de catalizador/h
5	relación vapor de agua/nafta	4 kg/l.

En el experimento 10 no se añadió hidrógeno, y en el experimento 11 se añadieron 400 LCN de hidrógeno - técnicamente puro por litro de nafta. Los resultados de - estos experimentos han sido representados gráficamente en la figura IV como se explicó en el ejemplo I; en la figura citada, la figura 10 indica los cambios de conversión en el experimento 10, y la curva 11 los del experimento 11.

También la figura IV muestra claramente el beneficioso efecto de la adición de hidrógeno, en este caso en condiciones de reacción que difieren de las empleadas en los ejemplos I a III.

La composición media de los productos gaseosos de reacción era como sigue:

		Exp. 10 <u>sin H₂</u>	Exp. 11 <u>con H₂</u>
20	H ₂ , % en peso	13,3	12,3 (corregido - para el H ₂ añadido)
	CO ₂ , calculado como C, % en peso	22,9	16,0
	CO, % en peso	0,2	0,2
	C ₁ , % en peso	13,8	11,8
	C ₂ , % en peso	11,8	12,9
	C ₃ , % en peso	24,5	27,2
	C ₄ , % en peso	13,5	19,5
25	pureza de H ₂ % en volumen	84	93

En el experimento 10, la conversión media a lo largo de 100 horas de trabajo fué de 24%, y en el experimento 11 esta cifra fué de 29%.



En el experimento 12, la conversión media a lo largo de 100 horas de trabajo fué del 35%; en el experimento 13 esta cifra fué del 39%.

5 El análisis de los productos gaseosos de reacción formados muestra que la adición de n-butilamina no tiene influencia significativa en la composición de los gases producidos.

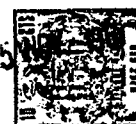
EJEMPLO VII

10 En los tres experimentos siguientes (nos. 14 a 16), se empleó un catalizador comercial de Co/Mo sobre soporte, que contenía, por cada 100 partes en peso de -
alúmina, 3,9 partes en peso de cobalto y 10,8 partes en peso de molibdeno. El experimento 14 fué llevado a cabo sin adición de hidrógeno; en los experimentos 15 y 16 se
15 añadieron, respectivamente, 200 y 800 LCN de hidrógeno - por litro de nafta.

Estos experimentos fueron llevados a cabo en - las condiciones de reacción citadas en el ejemplo I, y - los cambios de conversión en los experimentos 14 a 16 han
20 sido representados en la figura VI por la curvas 14-16, de la forma explicada en el mismo ejemplo.

De los cambios en la conversión se deduce que la adición de hidrógeno también tiene un efecto beneficioso en la estabilidad del catalizador de Co/Mo.

25 La composición media de los productos gaseosos de reacción obtenidos era:



	Exp. 14	Exp. 15	Exp. 16
H ₂ , % en peso	5,0	3,0 ^x	0,5 ^x
CO ₂ , calculado como C, % en peso	7,6	4,3	8,2
CO ₂ , " " , % en peso	0,2	0,1	0,4
C ₁ , % en peso	14,7	13,2	14,6
C ₂ , % en peso	25,7	26,6	27,0
C ₃ ; % en peso	27,1	30,3	31,3
C ₄ , % en peso	19,9	22,5	18,1
Pureza del H ₂ , % en volumen	56	80	94

^x Corregido para el H₂ añadido.

EJEMPLO VIII

En este ejemplo se dan los resultados de dos -
 10 experimentos (Nos. 17 y 18) en los que se empleó el mismo catalizador que en el ejemplo III.

El material de partida seleccionado era una -
 fracción de cabezas de intervalo de ebullición inferior
 a 72°C, obtenida por destilación primaria o directa de un
 15 petróleo crudo procedente del Oriente Medio. Los experi-
 mentos fueron llevados a cabo en las siguientes condicio-
 nes de reacción: temperatura 500°C, presión 40 kg/cm²; se
 hicieron pasar 0,25 litros de fracciones de cabeza por li-
 tro de catalizador y por hora. A cada litro de material -
 20 de partida se añadieron 4 kg. de vapor de agua.

En el experimento 17 no se añadió hidrógeno;
 sin embargo, en el experimento 18 se añadieron 400 LCN de
 hidrógeno técnicamente puro por litro de fracciones de -
 cabeza. Los resultados de estos dos experimentos han sido
 25 representados gráficamente en la figura VII, de una forma
 similar a la del ejemplo I.

De la figura VII se deduce que, en condiciones
 idénticas en lo demás, la adición de hidrógeno da como -
 resultado una operación completamente estable.



La composición media de los productos gaseos de reacción era como sigue:

	Exp. 17 sin H ₂	Experimento 18 400 LCN de H ₂
5		
H ₂ , % en peso	8,5	4,8 ^x
CO ₂ , calculado como C, % en peso	17,0	12,4
CO, " " , % en peso	0,2	0,2
C ₁ , % en peso	14,3	11,9
C ₂ , % en peso	11,0	11,7
C ₃ , % en peso	35,0	35,2
C ₄ , % en peso	14,0	23,8
Pureza de H ₂ , % en vol.	78	89

10 ^x Corregido para el H₂ añadido.

La conversión media en el experimento 17, a lo largo de 100 horas de trabajo, llegó a 50%; en el experimento 18 se consiguió un valor constante de 37%.

EJEMPLO IX

15 En este ejemplo se dan los resultados de dos - experimentos continuos (Nos. 19 y 20) en los que el material de partida empleado era tolueno, al que se había añadido 0,1% en peso de azufre (en forma de tiofeno).

20 La desalcoholación del tolueno fué llevada a - cabo en las siguientes condiciones de reacción: temperatura 575°C, presión 40 kg/cm². Se añadieron 0,5 l. de tolueno por litro de catalizador y por hora. A cada litro de material de partida se añadieron 2 kg. de vapor de - agua.

25 El catalizador usado era una composición que contenía, por cada 100 partes en peso de alúmina, 1 parte en peso de renio.

En el experimento 19 no se añadió hidrógeno, y en el experimento 20, 100 LCN de hidrógeno por litro de -

15 NOV



material de partida. Los resultados de estos 2 experimentos han sido representados gráficamente en la figura VIII, de una forma similar a la del Ejemplo I. De la figura VIII se deduce que, en condiciones iguales en lo demás, la adición de hidrógeno aumenta considerablemente la estabilidad del catalizador. En contraste con la definición de conversión utilizada en los ejemplos precedentes (véase ejemplo I), en este ejemplo la conversión se define como el tanto por ciento de tolueno convertido.

La composición media del producto convertido era:

	Exp. 19 sin H ₂	Experimento 20 con 100 LCN de H ₂
H ₂ , % en peso	7,2	7,4
CO ₂ , calculado como C, % en peso	11,8	10,7
CO ₂ , " " " " , % en peso	0,3	0,4
CH ₄ , % en peso	1,8	2,8
C ₂ H ₆ , % en peso	0,1	0,2
C ₆ H ₆ , % en peso	78,8	78,5
pureza de H ₂ , % en volumen	97	97

La conversión media en el experimento 19, a lo largo de 40 horas de trabajo, fué de 25%; en el experimento 20, la conversión durante 50 horas de trabajo fué de 24%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 17 de Noviembre de 1.966, bajo el número 66-16179, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



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

5

1.- Un procedimiento para la preparación de mezclas que contienen hidrógeno y uno o más hidrocarburos por conversión catalítica de hidrocarburos con vapor de agua, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos con vapor de agua tiene lugar con adición de hidrógeno y en presencia de un catalizador sobre un soporte, catalizador que contiene uno o más metales de los grupos V a VIII inclusive del Sistema Periódico de los Elementos.

10

15

2.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque por cada litro de hidrocarburos a ser convertidos, se añaden al menos 100 litros en condiciones normales (LCN), y preferiblemente más de 200 LCN, de hidrógeno, dándose la mayor preferencia a la adición de al menos 400 LCN de hidrógeno a los hidrocarburos que han de ser convertidos.

20

25

3.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el hidrógeno añadido consta total o parcialmente de parte del gas producido.

4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador contiene de 0,1 a 30 por cien-

15 NOV



to en peso, y preferiblemente de 0,5 a 15 por ciento en peso, calculado con respecto al soporte, de uno o más metales de los grupos V a VIII inclusive del Sistema Periódico de los Elementos.

5 5.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los metales de los grupos V a VIII inclusive están presentes en forma metálica, en forma de óxido o en forma de sulfuro.

10 6.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador contiene renio.

15 7.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador contiene molibdeno, níquel y/o cobalto.

20 8.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal o metales está o están total o parcialmente presentes en forma de sulfuro.

25 9.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador contiene, como activador, uno o más metales del grupo I del Sistema Periódico de los Elementos.

30 10.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos con vapor de agua tiene lugar en presencia de amoníaco, o de un compuesto que en las condiciones existentes es total o parcialmen-



te convertido en amoníaco.

5 11.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador metálico y/o de óxido es sulfurado haciendo pasar sobre él sulfuro de hidrógeno, y preferiblemente una mezcla de sulfuro de hidrógeno e hidrógeno.

10 12.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de metal y/u óxido es sulfurado haciendo pasar sobre él un aceite de hidrocarburo que contiene azufre y que hierve a menos de 350°C, preferiblemente en presencia de hidrógeno.

15 13.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 12, caracterizado porque la sulfuración es realizada en fase líquida y en presencia de hidrógeno, con un hidrocarburo que contiene azufre obtenido por destilación directa de un petróleo crudo.

20 14.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte empleado es alúmina que no contiene más del 5 por ciento en peso de sílice.

25 15.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador total o parcialmente desactivado es regenerado y utilizado de nuevo.

30 16.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 15, caracterizado porque la regeneración se lleva a cabo tratanto el catalizador total o parcialmente desactivado a temperatura elevada, por ejemplo



de 400 a 500°C, y, si es necesario, a presión elevada con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y vapor de agua, y, si se desea, sulfurando después el catalizador por - cualquiera de los procedimientos reivindicados en las -
5 reivindicaciones 11-13.

17.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, como hidrocarburos que han de ser convertidos, se utilizan mezclas de hidrocarburos que hierven a
10 menos de 250°C.

18.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, como hidrocarburos que han de ser convertidos se emplean compuestos alcohol aromáticos, para la preparación de compuestos aromáticos desalcoholados de bajo
15 peso molecular, hidrógeno, y, si se desea, hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular.

19.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 18, caracterizado porque el compuesto alcohol aromático empleado es tolueno o una fracción de
20 petróleo que contiene tolueno.

20.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, como hidrocarburos que han de ser convertidos, se utilizan fracciones de hidrocarburos, tengan o
25 no azufre, que hierven a menos de 250°C, para la preparación de hidrógeno e hidrocarburos de bajo peso molecular.

21.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 17 y 20, caracterizado porque los -
30 hidrocarburos, o fracciones de hidrocarburos, que han de



ser convertidos, contienen desde 0,001 a 10 por ciento en peso de compuestos de azufre (calculado en forma de azufre).

5 22.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, como hidrocarburos que han de ser convertidos, se utilizan fracciones de hidrocarburos cuyo intervalo de ebullición se encuentra entre 50 y 200°C, para la preparación de hidrógeno, propano y butanos y fracciones de hidrocarburos de bajo punto de ebullición con un mayor número de octano.

10 23.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 22, caracterizado porque, como hidrocarburos que han de ser convertidos, se utilizan naftenos o fracciones de hidrocarburos nafténicos.

15 24.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 23, caracterizado porque las fracciones de hidrocarburos nafténicos que han de ser convertidas - contienen al menos 20, y preferiblemente al menos 40, por ciento en peso de hidrocarburos nafténicos.

20 25.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos tiene lugar con desde 0,1 a 5, y preferiblemente de 0,5 a 2 moles, de vapor de agua por átomo de carbono.

25 26.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos tiene lugar a una presión de desde 5 a 80 kg/cm², y preferiblemente a una presión de desde 15 a 50 kg/cm².



13 NOV 1967

27.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos tiene lugar a una temperatura de desde 400 a 800°C, y preferiblemente a una temperatura de desde 500 a 600°C.

28.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, por litro de catalizador y por hora, se hacen pasar de 0,1 a 5 litros, y preferiblemente de 0,5 a 1 litro de hidrocarburos.

29.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos con vapor de agua tiene lugar en varias etapas, prefiriéndose el empleo de temperaturas superiores en las etapas sucesivas.

30.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos con vapor de agua va seguida de la separación del sulfuro de hidrógeno y/o el dióxido de carbono formados.

31.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos con vapor de agua va seguida de la conversión catalítica, con vapor de agua, del monóxido de carbono formado, en dióxido de carbono e hidrógeno.

32.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la conversión de los hidrocarburos con vapor

15 NOV



de agua va seguida de la conversión catalítica, con hidrógeno, del monóxido de carbono formado, en metano y agua.

5 33.- Un procedimiento para la preparación de mezclas que contienen hidrógeno y uno o más hidrocarburos.

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

10 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 15 NOV. 1967

P.A.

Alberio de Eizaburo
Alberio de Eizaburo

31.10.67 RAP.-

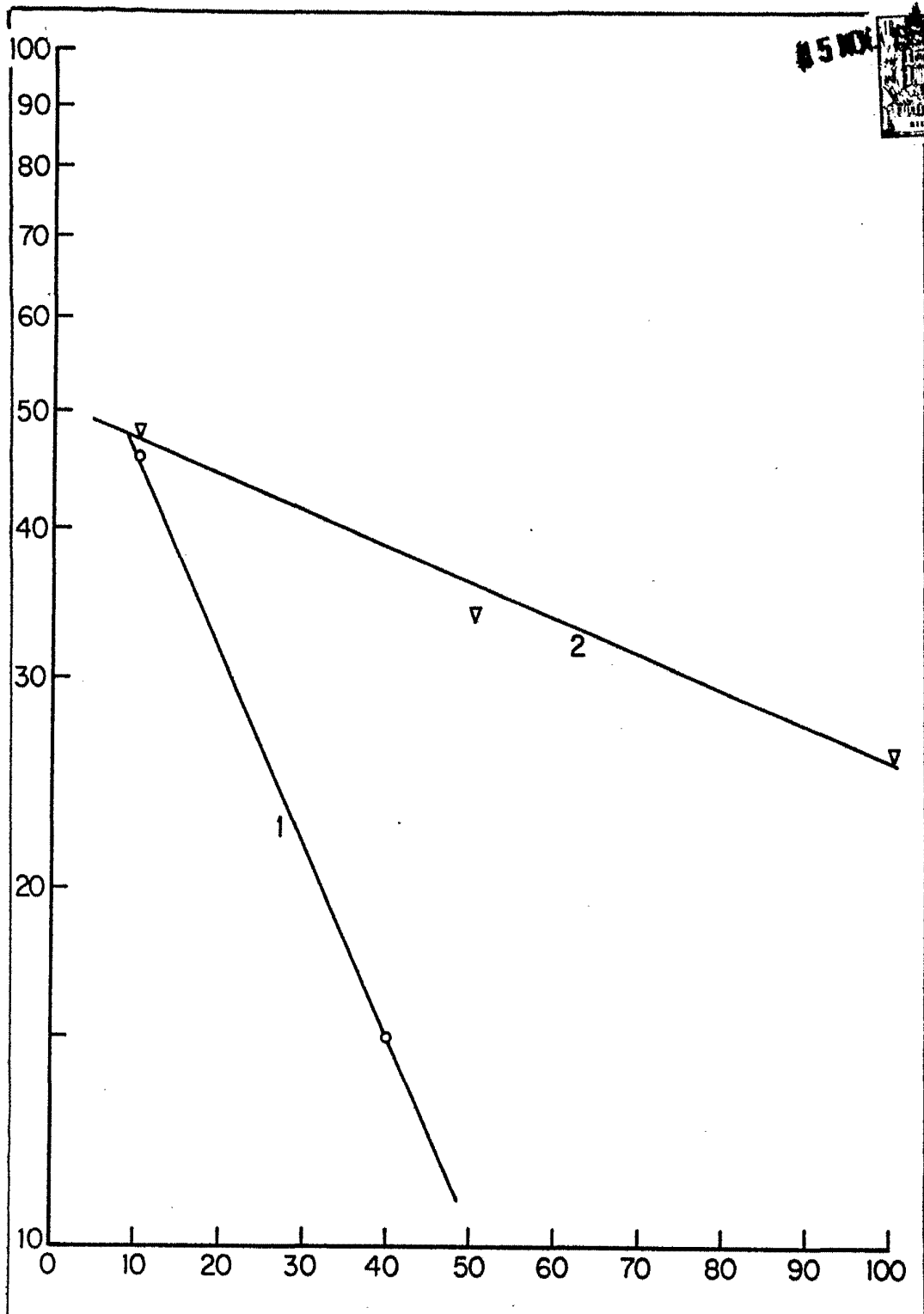


FIG. I

Alberto de Fabiani
Per Fourn.

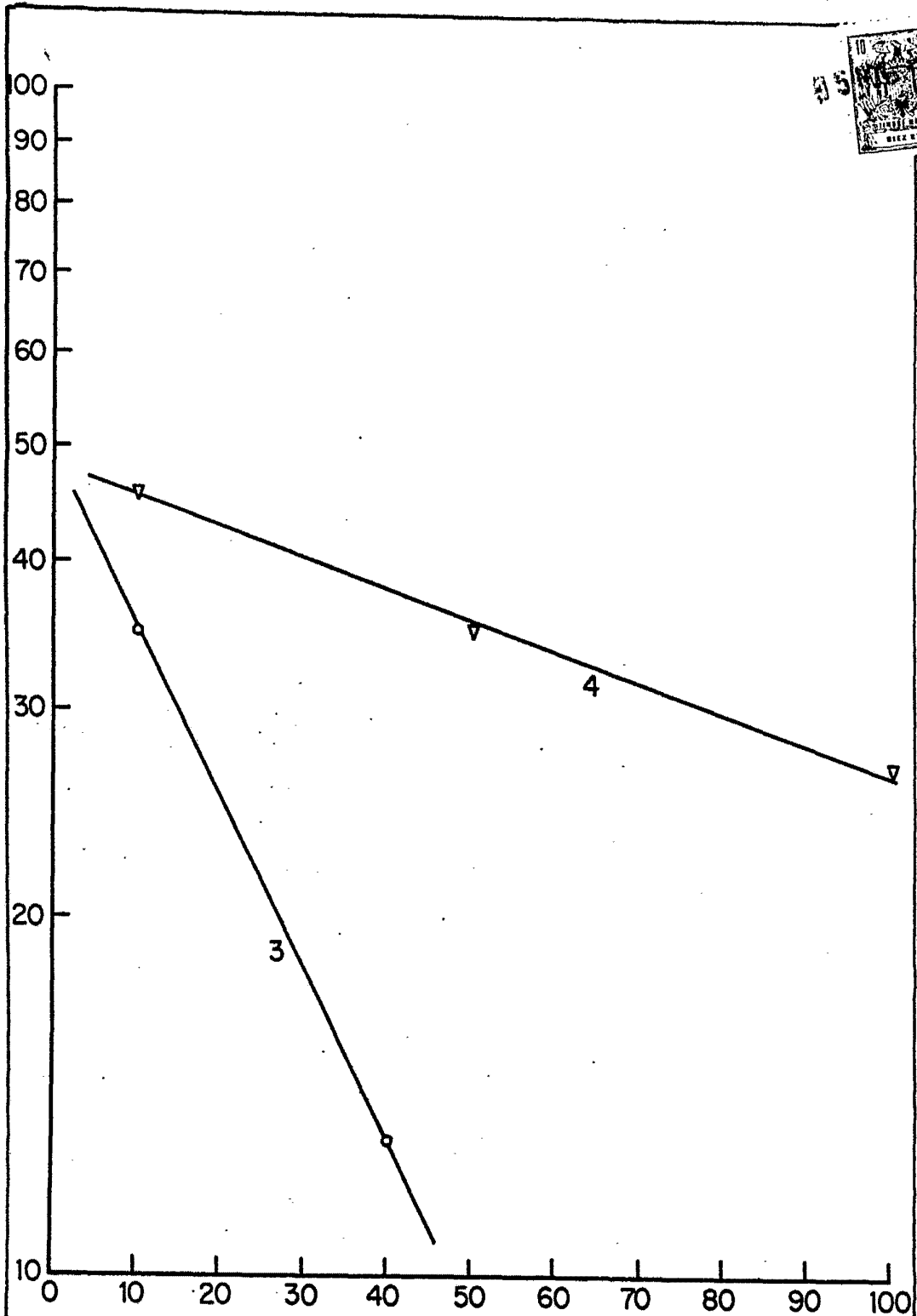


FIG. II

Alberto de Elzaburo
For Elzaburo

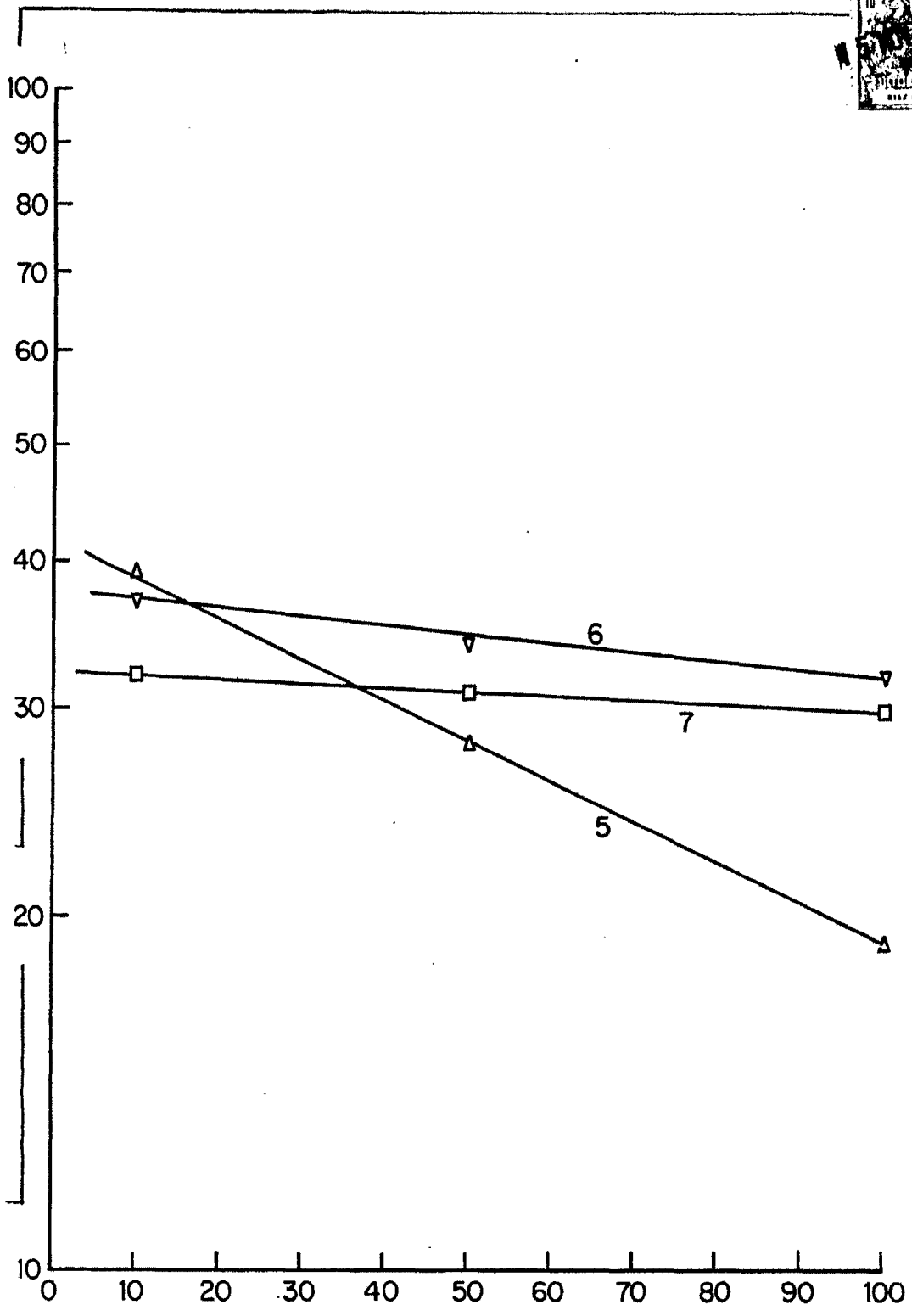


FIG. III

Albertus J. van der
P. J. van der

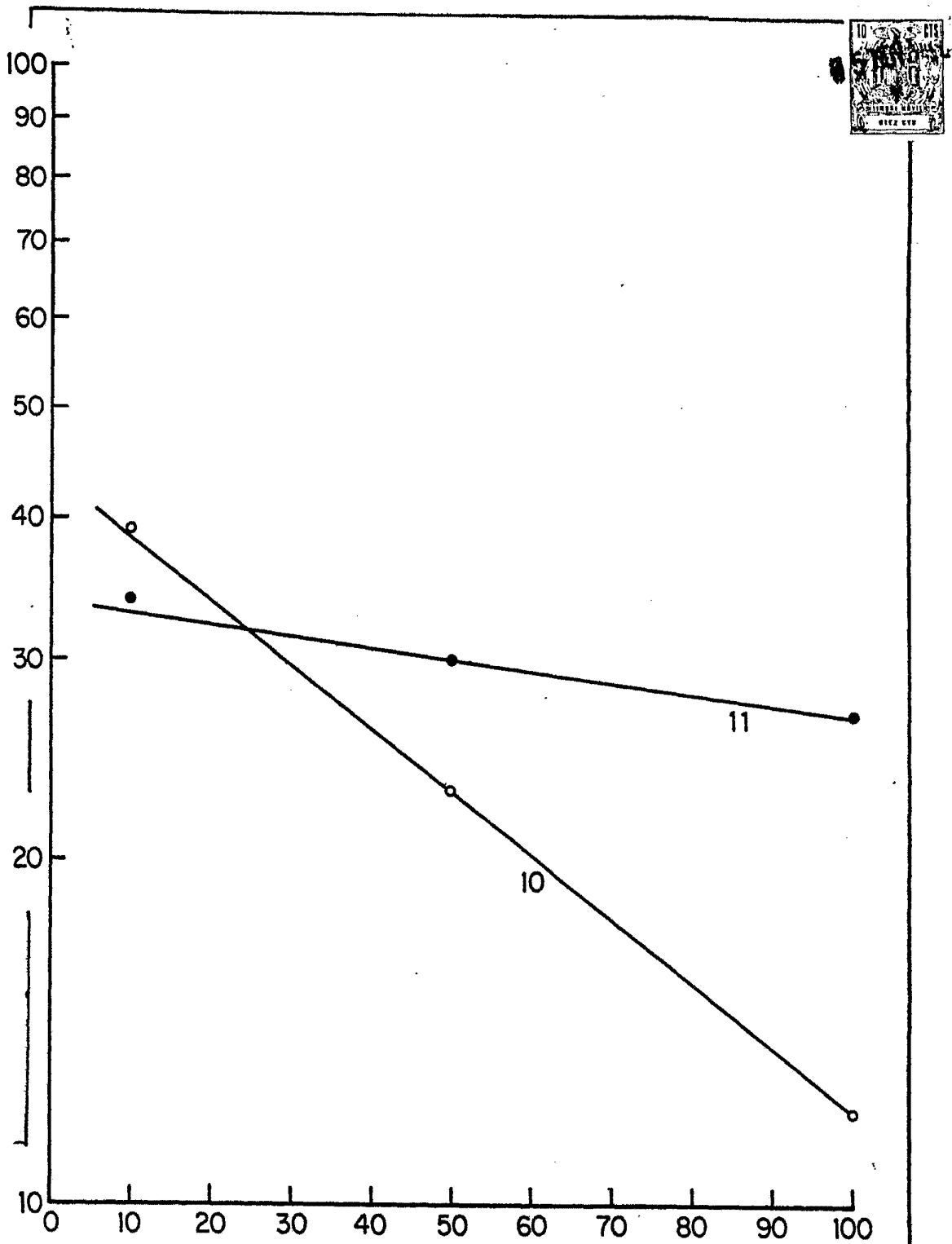


FIG. IV

Albert H. Rosenberg
Rosenberg

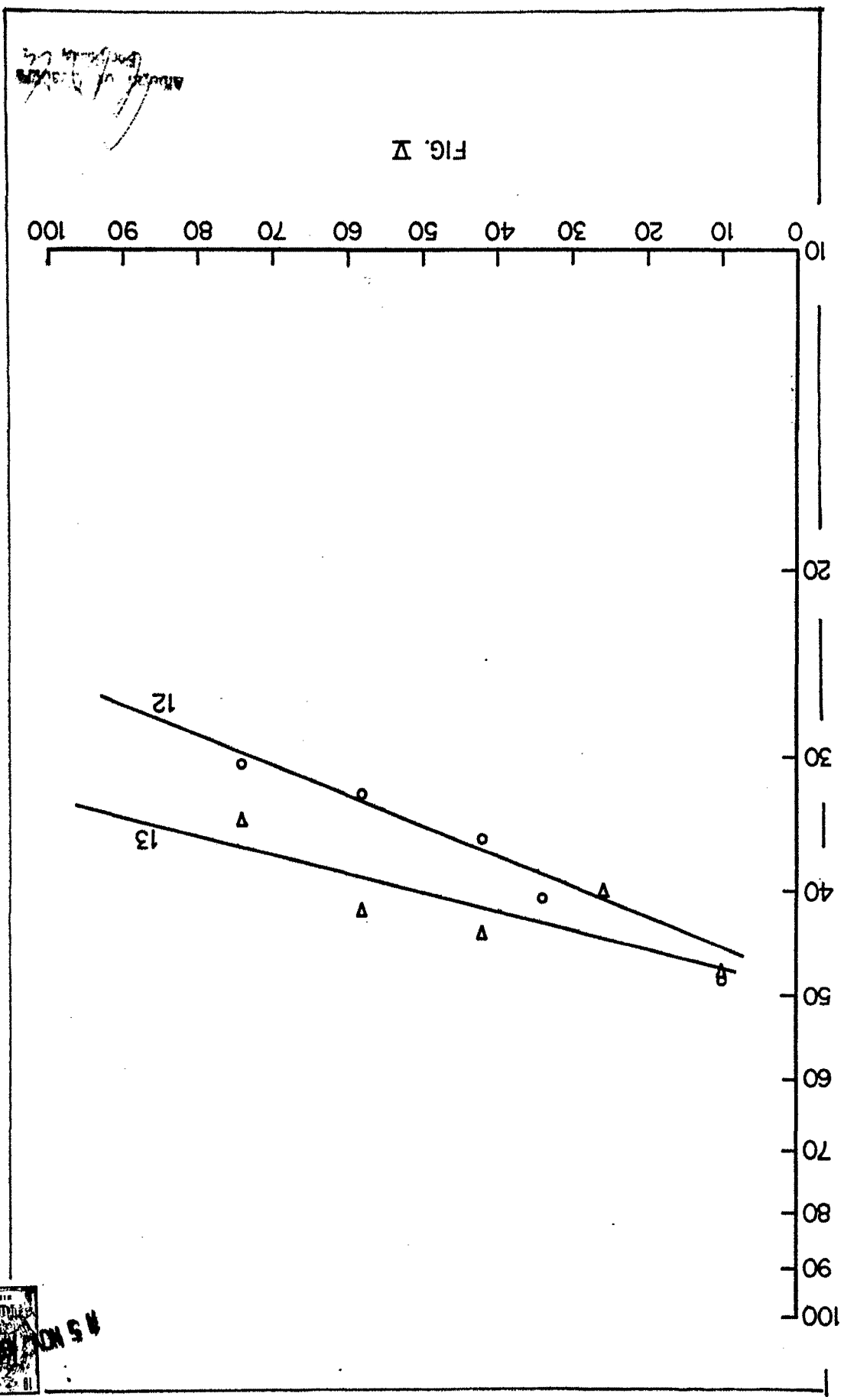


FIG. V

Handwritten scribbles



Handwritten text

Handwritten numbers

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

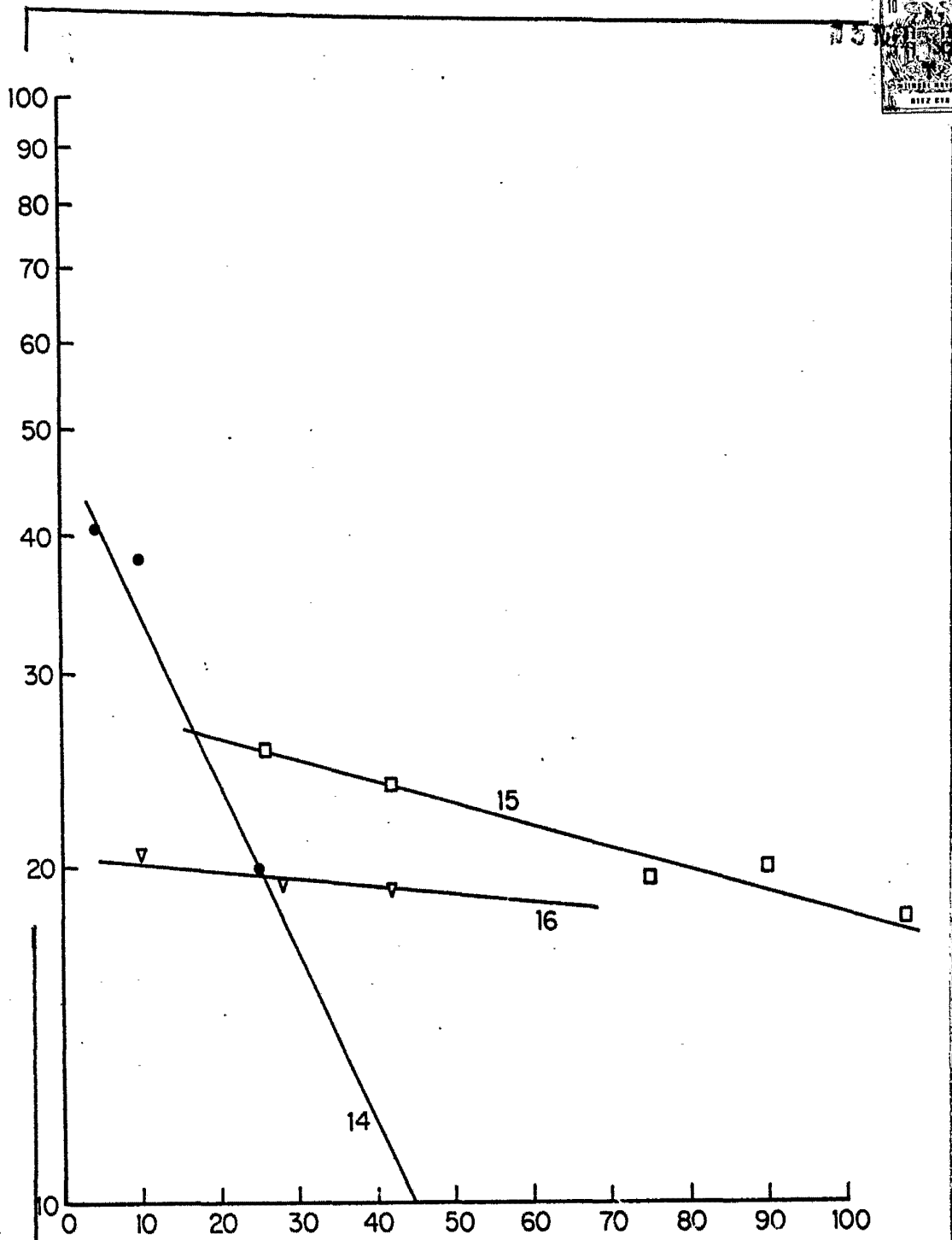


FIG. VI

Alberto de Elzabete
Per Poder

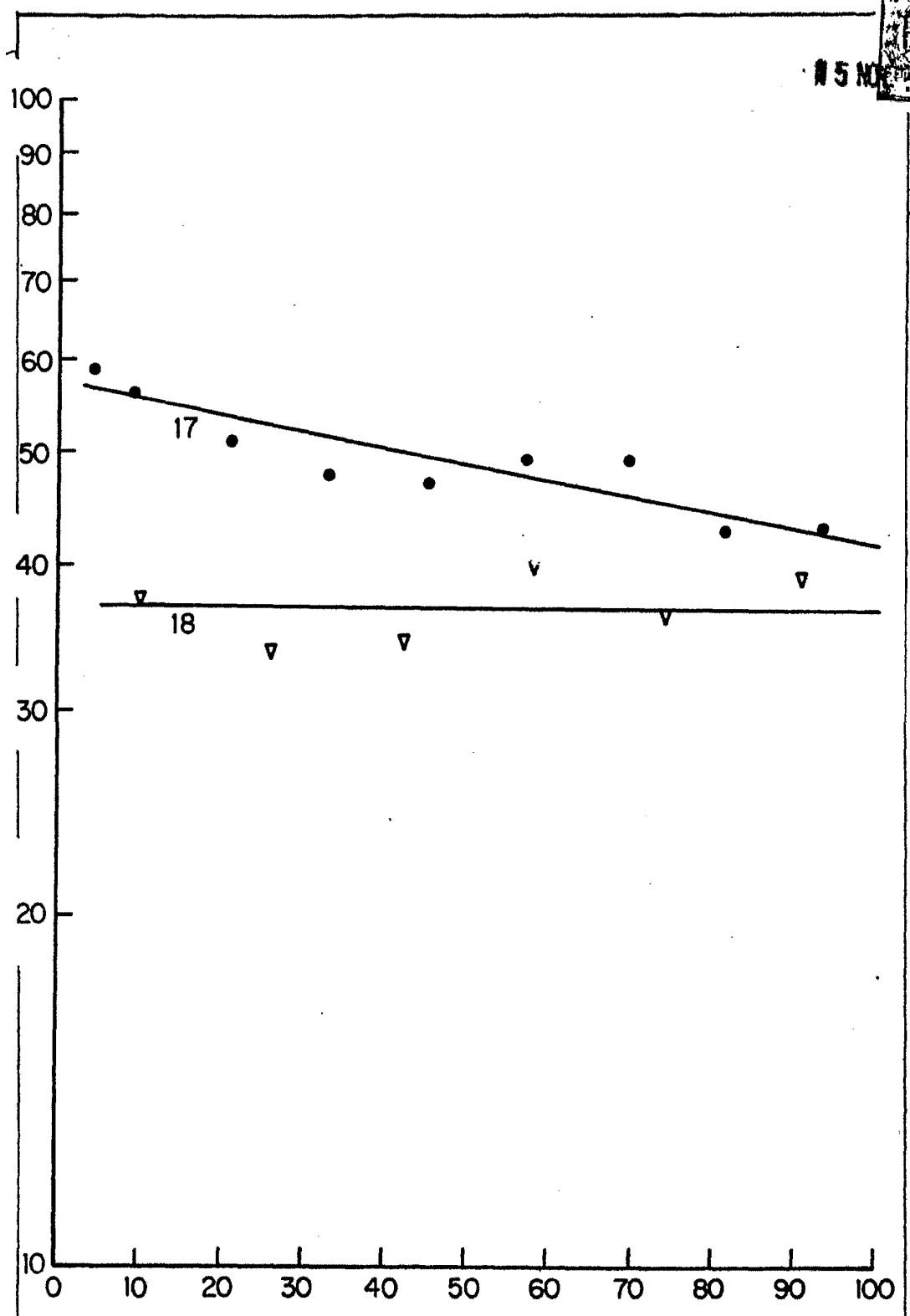


FIG. VII

Albert de C. ...
For ...



15 NOV 1954

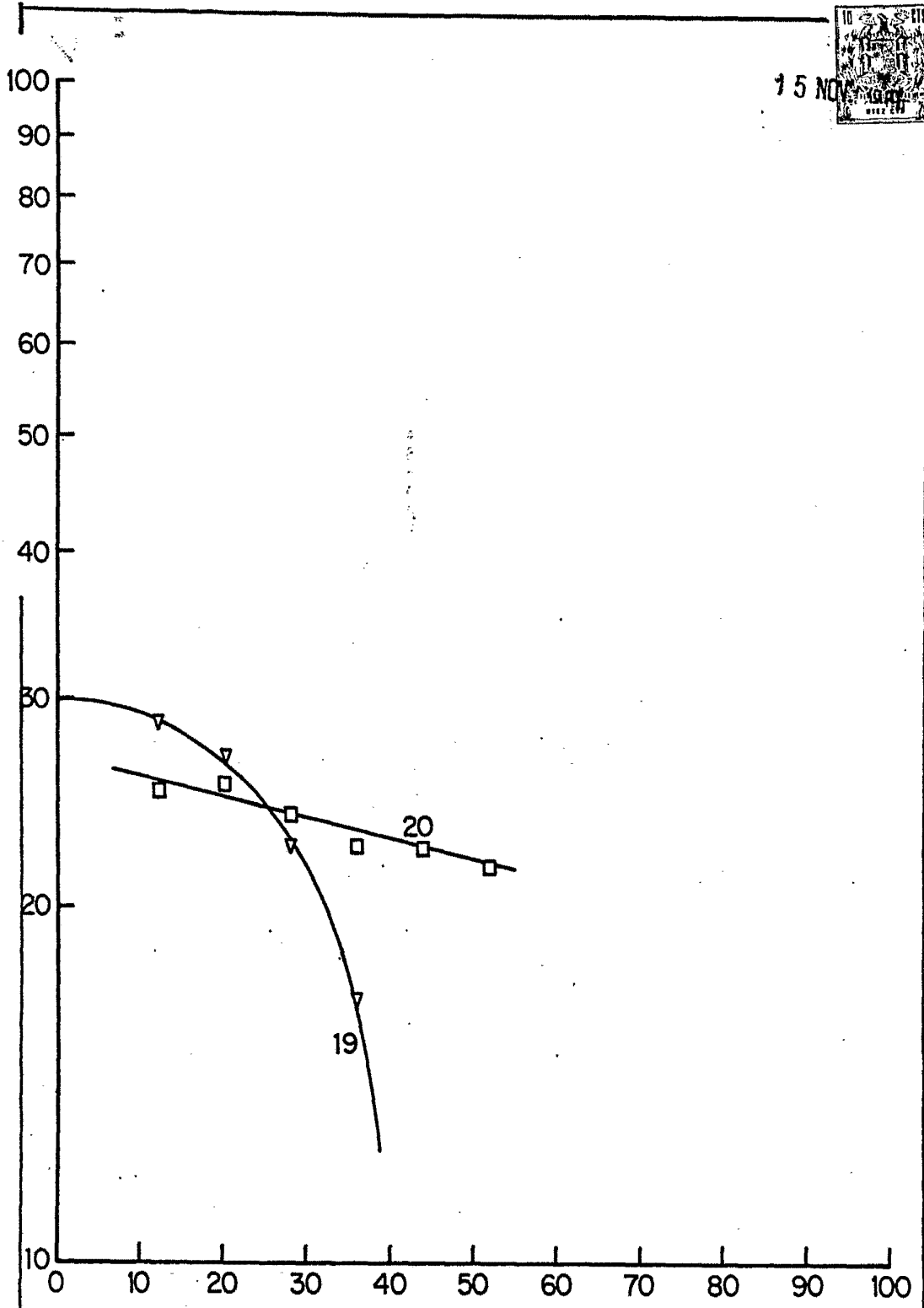


FIG. VIII

Albert G. Lipson
Per Fodor