

E. J.

405608



405608

P - 51.652

FA 6011/782
The Methane Kettle III

Int. Cl.²: C 01 B

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GAS COUNCIL

entidad británica

con domicilio en 59 Bryanston Street, Marble Arch,
Londres W1A 2AZ., Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PRODUCTOS
GASEOSOS" (Clase Internacional C10j)

405608

23



La presente invención se refiere a mejoras en o
relacionadas con la producción de gases, y en un aspecto
particular a la producción en una sola etapa de gasifica-
ción de un gas constituido de manera sustancialmente total
5 por metano y dióxido de carbono, por la gasificación cata-
lítica de aceites de petróleo ligeros (por ejemplo, desti-
lado de petróleo ligero) con vapor de agua. La separación
de dióxido de carbono a partir del gas producido por medios
conocidos adecuados, proporciona un gas que es intercambia-
10 ble con el gas natural y que se puede introducir en un sis-
tema de distribución de gas natural.

La Memoria Descriptiva de Patente Británica Núm.
1029711 describe un procedimiento para la producción de un
gas constituido principalmente por metano a partir de hi-
15 drocarburos predominantemente parafínicos, pero que, no
obstante, es aplicable sólo a hidrocarburos parafínicos que
contengan un promedio de 2 a 5 átomos de carbono por molé-
cula.

En el momento presente, no existe procedimiento
20 alguno de etapa única para la preparación de un gas consti-
tuido de manera sustancialmente total por metano y dióxido
de carbono a partir de aceites de petróleo ligeros, que ten-
gan un promedio de hasta 15 átomos de carbono por molécula
o un punto de ebullición final de hasta 230°C. Un procedi-
25 miento preferido para la gasificación a baja temperatura de

405608

23 A



5 hidrocarburos ligeros (por ejemplo, destilado de petróleo
ligero o nafta de petróleo ligera) se describe y reivindi-
ca en la Memoria Descriptiva de Patente Británica Núm.
850527, de los mismos autores. Este procedimiento compren-
de hacer pasar una mezcla de hidrocarburos predominantemen-
te parafínicos y vapor de agua en forma de vapores a una
temperatura superior a 350°C a través de un lecho de cata-
lizador de níquel a la presión atmosférica o a presión su-
perior a la atmosférica de tal manera que el lecho se man-
10 tenga, debido a la reacción, a una temperatura comprendida
dentro del intervalo de 400°C a 550°C. Los gases resultan-
tes contienen vapor de agua, hidrógeno, óxidos de carbono
y una proporción sustancial de metano. La proporción de me-
tano se puede aumentar por metanización, por ejemplo utili-
15 zando el procedimiento descrito y reivindicado en la Memo-
ria Descriptiva de Patente Británica Núm. 1.152.009, de los
mismos autores, o en la Memoria Descriptiva de Patente Bri-
tánica Núm. 1.271.721, de los mismos autores. Alternativa-
mente, la proporción de metano se puede incrementar por la
20 descomposición de un suministro adicional de hidrocarburo
como se describe y reivindica en la Memoria Descriptiva de
Patente Británica Núm. 1.265.481, de los mismos autores, o
por cualquier otro método adecuado.

25 Se ha ideado ahora un procedimiento para la obten-
ción de productos gaseosos por una reacción química, proce-

405608



23 1977

dimiento que es particularmente aplicable a la preparación de un gas constituido de modo sustancialmente total por metano y dióxido de carbono, por gasificación de destilado de petróleo ligero en un procedimiento de etapa única.

5 El procedimiento de la presente invención se describe más adelante en esta memoria de manera detallada con referencia particular a la preparación de un gas constituido de modo sustancialmente total por metano y dióxido de carbono. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita a este aspecto, siendo aplicable el procedimiento a muchas reacciones en las que una de las sustancias reaccionantes es líquida a la temperatura y presión normales. Ejemplos de reacciones que se pueden llevar a cabo utilizando el procedimiento de la invención incluyen la oxidación de hidrazina con oxígeno para formar nitrógeno químicamente puro y agua; la descomposición catalizada de peróxido de hidrógeno puro para dar oxígeno y ozono; la hidrólisis de alcohilos de zinc para dar hidrocarburos; la oxidación catalítica de hidrocarburos para dar aldehídos, especialmente formaldehído; la oxidación o "deshidratación" catalítica de alcoholes para dar olefinas; la reacción catalítica de alcoholes, en particular de metanol, con vapor de agua para producir una mezcla de gases constituida predominantemente por dióxido de carbono y metano; y la descomposición catalítica de acetona para dar cetena y metano.

10

15

20

25

405608



De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de productos gaseosos por una reacción química, siendo al menos una de las sustancias reaccionantes líquida a la temperatura y presión normales, procedimiento que comprende conducir dicha
5 reacción a una presión dada o a una temperatura dada en presencia de cierta proporción de al menos una de las sustancias reaccionantes en la fase líquida, controlándose así la temperatura o la presión de la reacción.

10 En la realización del procedimiento de la invención, el control de la temperatura se consigue por la evaporación de la sustancia reaccionante que se encuentra parcialmente en la fase líquida si la reacción es exotérmica, y por condensación si es endotérmica. Así, a cualquier presión
15 de operación particular la temperatura de la reacción será la temperatura a la cual el líquido y el vapor de la sustancia reaccionante que se halla parcialmente en la fase líquida estén en equilibrio. Debe entenderse que los términos temperatura normal y presión normal, tal como se utilizan a lo largo de toda la memoria descriptiva, se refieren a la temperatura del local o temperatura ambiente, y a la presión atmosférica.

25 Las sustancias reaccionantes empleadas en el procedimiento de la invención pueden ser todas ellas líquidas a la temperatura y presión normales. El procedimiento es

405600

23



5 particularmente aplicable a reacciones en fase de gas o de vapor que sean exotérmicas, ya que proporciona medios convenientes para impedir que se alcancen temperaturas indeseablemente altas. Las reacciones en fase de vapor que se llevan a cabo utilizando el procedimiento de la invención pueden ser catalizadas.

10 En un aspecto particularmente preferido, la presente invención proporciona un procedimiento para la gasificación catalítica de hidrocarburos ligeros con vapor de agua, procedimiento que comprende llevar a cabo las reacciones de gasificación a presión elevada en presencia de cierta proporción de agua en la fase líquida. El gas producido así obtenido está constituido sustancialmente por metano y dióxido de carbono, y el gas producido secado contendrá generalmente menos de 2 por ciento y preferiblemente menos de 15 0,5 por ciento de gases distintos del metano y el dióxido de carbono.

20 Los hidrocarburos ligeros están constituidos generalmente por un destilado de petróleo predominantemente alifático de punto de ebullición final menor de 230°C y generalmente menor de 170°C. El hidrocarburo ligero puede ser, alternativamente, un gas de petróleo licuado. Se puede emplear también convenientemente un destilado de punto de ebullición final hasta 115°C.

25 En la realización del procedimiento de gasifica-

405608

23 A



ción antes mencionado, el lecho de catalizador se mantiene usualmente a una temperatura inferior a 370°C, generalmente a una temperatura inferior a 350°C, y preferiblemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 200 a 350°C.

5 El catalizador comprenderá por lo general un metal del Grupo 8 de la Tabla Periódica de clasificación de los elementos. El metal puede estar depositado sobre un soporte tal como alúmina. Los catalizadores pueden contener también un activador. Catalizadores particularmente preferidos son

10 aquéllos que comprenden rutenio, níquel o cobalto o mezclas de los mismos que pueden estar presentes en cantidades totales comprendidas entre el 20 y el 80 por ciento del catalizador; pero se pueden utilizar proporciones comparativamente bajas de rutenio, hasta tan bajas como 5 por ciento,

15 aun cuando el rutenio sea el único componente metálico activo del catalizador. Algunos de estos catalizadores son bien conocidos como catalizadores de gasificación, pero los catalizadores requeridos para el procedimiento de la invención deberían ser en general particularmente activos con ob

20 jeto de que se lleve a cabo la gasificación a las bajas temperaturas utilizadas, y asimismo no deberían verse afectados en general por la presencia de agua, y deberían retener su actividad en presencia de concentraciones muy bajas de hidrógeno.

25 El catalizador se puede encontrar en forma de un

405608



lecho estático de gránulos o bolas, el cual está humedeci-
do o mojado por la fase líquida; al menos una parte del le-
cho puede estar sumergida bajo la superficie de la sustan-
cia reaccionante líquida. Alternativamente, el catalizador
5 se puede encontrar en forma de una suspensión de partícu-
las sólidas en la sustancia reaccionante líquida, o bien
puede disolverse en la sustancia reaccionante que está par-
cialmente presente en la fase líquida.

Preferiblemente, los requisitos de calor del pro-
10 cedimiento se cubren en su totalidad por el suministro o la
retirada de calor sensible y latente contenido en los mate-
riales que entran en el reactor o que salen del reactor en
el que tienen lugar las reacciones en fase de gas o de va-
por.

15 Se ha encontrado en el reformado con vapor de
agua de nafta o destilados de petróleo ligeros, que inclu-
so a las temperaturas que se han hecho posibles mediante
la reacción a altas presiones, han tenido que utilizarse ca-
talizadores excepcionalmente activos para obtener un grado
20 satisfactorio de conversión del material de alimentación,
incluso para caudales de tratamiento comparativamente mo-
destos. Esto se puede atribuir, al menos en parte, al he-
cho de que el catalizador está húmedo o mojado, por lo que
las sustancias reaccionantes y los productos tienen que di-
25 fundirse a través de películas líquidas. Se ha encontrado.



405608

que no es necesario o incluso que no siempre es deseable que la totalidad del catalizador utilizado en el procedimiento arriba descrito se mantenga en condición húmeda o mojada con objeto de mantener el control de temperatura y presión en la reacción. El mantenimiento del catalizador en una condición húmeda o mojada en un reactor vertical puede requerir un aporte continuo de, por ejemplo, agua, lo cual impide el establecimiento del equilibrio térmico, de tal modo que se reponga el agua que se evapora.

10 De acuerdo con ello, la presente invención proporciona, en un aspecto preferido, un procedimiento para la obtención de productos gaseosos por una reacción química, procedimiento que comprende llevar a cabo una reacción de gasificación catalítica a una presión dada o a una temperatura dada, en el cual una parte de la reacción se efectúa en presencia de al menos una de las sustancias reaccionantes en fase líquida, controlándose así la temperatura o la presión de la reacción, y una parte de la reacción se efectúa con todas las sustancias reaccionantes en fase gaseosa.

15 20 Si bien las reacciones de gasificación catalítica se inician y se llevan a cabo en gran parte con una de las sustancias reaccionantes en fase líquida, esto es, con el catalizador humedecido, se completan en la fase de vapor totalmente como reacciones catalíticas en fase gaseosa, esto es, con el catalizador en condición seca, y de este



23

405608

modo se consigue un control suficiente sobre la temperatura o la presión de la reacción. La manera preferida de obtener este resultado deseado consiste en dejar que se eleve la temperatura de operación, en una cuantía comparativamente pequeña, de tal modo que dejen de obtenerse condiciones saturadas con respecto a cualquier sustancia reaccionante en una cierta distancia apropiada a lo largo del lecho catalítico. Esto se consigue mediante una manipulación adecuada de las proporciones de las sustancias reaccionantes, o de la proporción de cualquier sustancia reaccionante que se encuentre en la fase líquida, o de la presión, o de las temperaturas de precalentamiento, bien sea individualmente o en combinaciones apropiadas. Se apreciará que si el suministro de fase líquida es excesivo o si se suministra insuficiente calor bien sea en forma de precalentamiento o por otros medios, no se establecerá una porción seca del lecho de catalizador.

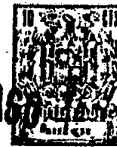
Puede utilizarse cualquier método conveniente a fin de conseguir que el aparato incluya una porción seca de catalizador. Una porción seca puede ser inmediatamente adyacente a la porción húmeda, como se ha indicado arriba. Alternativamente, se puede utilizar, en conjunción con un lecho de catalizador operado totalmente en condiciones húmedas, un lecho adicional de catalizador en un recipiente separado. El lecho adicional de catalizador no precisa ser

10,8,72

= 10.-

405608

23 AGO



del mismo carácter que el catalizador que se mantiene en las condiciones húmedas. Si se utiliza un lecho de catalizador separado, se pueden proveer medios para la condensación de cierta proporción de una sustancia reaccionante entre las porciones seca y húmeda de catalizador. Se puede emplear calor por separado para mantener un lecho o parte de un lecho en la condición seca.

El procedimiento de la presente invención se describirá a continuación más particularmente con referencia a los dibujos que se acompañan, en los cuales:

la Figura 1 muestra un recipiente de reacción vertical 4 relleno con un lecho de catalizador 6 con medios para suministrar agua y vapor de agua por 1 y destilado por 2, precalentado en la medida necesaria en el cambiador de calor 5, por la vía del punto de mezclado 3, al extremo superior del lecho. Los gases producidos salen pasando por el cambiador de calor 7, en el que se enfrían. El agua condensada se recoge en el separador 8 y los gases salen por 9 para la etapa de separación de dióxido de carbono (no representada). Si se desea, se puede utilizar la eliminación de calor en 7 para precalentar el agua suministrada al reactor.

Una manera preferida de controlar la relación vapor de agua-agua de la mezcla de gases en 3 consiste en suministrar vapor de agua sobrecalentado en 1 y destilado en 2.

405608 23



quido en 2, con lo cual, bien sea la cantidad de sobrecalentamiento en el vapor de agua o el precalentamiento suministrado al destilado en 5, o ambos, se pueden utilizar para controlar la magnitud de la condensación.

5 En la gasificación por este procedimiento de un destilado de petróleo ligero típico que tenga un punto de ebullición final de 115°C , el contenido de hidrógeno del gas húmedo producido a 327°C es 0,37 por ciento, cuando se alcanza el equilibrio, ó 0,72 por ciento en el gas final secado y lavado (que se supone contiene 1 por ciento de dióxido de carbono residual). Contenidos residuales de hidrógeno aún más pequeños se obtienen como resultado de la operación a temperaturas más bajas y relaciones más bajas de vapor de agua a destilado.

10 En el modo de operación descrito, tiende a eliminarse la caída inicial de temperatura en el extremo de entrada del lecho de catalizador, seguida por un aumento en la temperatura a medida que transcurre la reacción, características que son comunes a los procedimientos existentes en la actualidad. Al principio de la zona de reacción, se condensa vapor de agua para mantener la temperatura a medida que se inicia la reacción endotérmica; más tarde, a medida que la reacción exotérmica global se completa en sí misma, este agua, junto con una parte de la introducida inicialmente, se evapora al fluir a lo largo del lecho, inhi-

405608

23



biendo así un aumento de la temperatura.

Otra de las modalidades de operación del procedimiento de la invención se ilustra en la Figura 2. El destilado líquido se suministra en 11, por la vía del precalentador 19, al fondo de un reactor puesto bajo presión, el cual está lleno hasta el nivel 13 con agua a la temperatura de su punto de ebullición y contiene un lecho de catalizador 12. Al entrar en contacto en 10 con el agua, se vaporiza el destilado. Las burbujas de vapor que resultan quedan saturadas con vapor de agua y la mezcla asciende a través del lecho de catalizador, reaccionando como en el caso anterior para formar una mezcla constituida sustancialmente por metano y dióxido de carbono. El agua de complemento se suministra en 17 por la vía de un precalentador 18, preferiblemente en forma de vapor de agua. El valor de la temperatura en el interior del reactor, y por consiguiente la presión, se controlan mediante el calor suministrado en 18 ó 19, o ambos.

En otra disposición, se puede disponer catalizador adicional en un lecho 14 (Figura 2) por encima de la capa de agua existente en 13 y se condensa el vapor de agua de los gases producidos que salen por la vía 15 utilizando un cambiador de calor 16, haciéndose volver dicho vapor de agua en forma de agua al recipiente de reacción para controlar su temperatura y para mantener el catalizador en una

405608

23 AGO



condición húmeda o mojada. El calor recuperado en el cambiador de calor se puede utilizar para precalentar el agua o el destilado suministrados al reactor.

5 En el presente procedimiento se consiguen ciertas ventajas mediante la operación a baja temperatura con vapor de agua saturado. En primer lugar, se pueden utilizar adecuadamente las altas presiones de operación sin necesidad de emplear materiales de construcción especiales resistentes al calor. En segundo lugar, como las velocidades de transmisión de calor son mayores en un sistema condensante, puede haber reducciones en los requisitos de superficies para intercambio de calor. Adicionalmente, la operación a presión elevada facilita la separación del dióxido de carbono a partir de los gases producidos.

10
15 Las descripciones que anteceden se refieren expresamente a la operación con lechos estáticos de catalizador dividido en partículas. La invención incluye la posibilidad de utilizar una suspensión de catalizador sólido en la fase líquida o un catalizador homogéneo en solución. En estos modos de operación, por otra parte, el movimiento del catalizador en el interior del espacio de reacción es suficiente por sí mismo para contrarrestar la desventaja, encontrada en los lechos estáticos, de que pueda requerirse que regiones particulares del catalizador operen permanentemente a 20 temperaturas especialmente bajas debido al establecimiento 25

405608

23



de una fase endotérmica en las reacciones.

La presente invención se describirá ahora más particularmente con referencia al Ejemplo 5 siguiente.

EJEMPLO I

5 I. Preparación del Catalizador

Un catalizador coprecipitado que contenía 35 por ciento en peso de rutenio y 65 por ciento en peso de alúmina se preparó por el método siguiente. Se disolvieron 478,2 g de nitrato de aluminio hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en una
10 solución previamente preparada de 87,5 g de cloruro de rutenio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; aproximadamente 40 por ciento en peso de Ru) disueltos en 1500 ml de agua destilada. Se calentó el total a 65°C y se añadió cuidadosamente una solución acuosa
15 que contenía 20 por ciento en peso de bicarbonato amónico hasta que se alcanzó un pH de 7 a 8. El precipitado se filtró, y se lavó, primeramente con bicarbonato amónico 0,5 N y luego, repetidas veces, con agua destilada, hasta que los lavados no mostraron traza alguna de iones cloruro. El precipitado se secó durante una noche a 120°C y, con adición
20 de 2 por ciento de grafito como lubricante, se aglomeró en cilindros equidimensionales de 3,18 mm. Se prepararon catalizadores que contenían otras proporciones de rutenio y alúmina ajustando las cantidades anteriores en la medida necesaria.
25 Se preparó un segundo catalizador coprecipitado,

405608



que contenía 75 por ciento en peso de níquel y 25 por ciento en peso de alúmina e impurificado con 0,6 por ciento en peso de potasio, de acuerdo con un método descrito en la Patente Británica Núm. 969.637.

5 Se preparó un tercer catalizador coprecipitado que contenía 20 por ciento en peso de cobalto, 55 por ciento en peso de níquel y 25 por ciento en peso de alúmina e impurificado con 0,6 por ciento de potasio, de acuerdo con un método descrito en la Patente Británica Núm. 969.637; mezclándose los nitratos de cobalto y níquel en las soluciones originales en las proporciones correctas para dar las proporciones de metal deseadas en el catalizador final.

10 II. Aparato, Método de Operación y Resultados. - I.

15 Se introdujeron como relleno 61,9 g de un catalizador constituido por 35 por ciento en peso de rutenio y 65 por ciento en peso de alúmina en forma de cilindros, equidimensionales de 3,18 mm en un tubo de reactor de acero inoxidable, vertical, de 15,2 mm de diámetro, que tenía una longitud de 65 cm, para dar un lecho de 37,5 cm de longitud. El catalizador descansaba sobre un relleno inerte de pequeños fragmentos de sílice que ocupaba por completo los 20 17,5 cm inferiores del tubo, dejando así 10 cm de espacio vacío por encima del lecho. El tubo del reactor, aparte de los 25,4 mm del extremo superior y de la tuerca del extremo superior, estaba severamente calorifugado con cordón de 25

405608 23



5 asbesto para reducir al mínimo la pérdida o ganancia de calor, y el total se rodeó por un horno eléctrico provisto de tres arrollamientos controlados independientemente. La tuerca del extremo superior se calentó independientemente por medio de una cinta de calentamiento.

10 El catalizador se redujo en primer lugar durante 8 horas en una corriente de hidrógeno a 400°C y 169,7 kg/cm² manométricos. El hidrógeno se reemplazó luego por nitrógeno suministrado a la misma proporción molar que habría de utilizarse subsiguientemente para el vapor de agua, y la intensidad de corriente de los arrollamientos del horno se ajustó con el fin de llevar el reactor a una temperatura uniforme de 330°C. Se suministró luego vapor de agua al extremo superior del lecho bombeando agua mediante un
15 evaporador al caudal de 2,0 g por minuto. A medida que se desplazó el nitrógeno, el tubo de reacción alcanzó con rapidez una temperatura uniforme de 350°C, temperatura a la cual la presión de vapor del agua es de 169,7 kg/cm² manométricos. Se bombeó después un destilado exento de azufre,
20 de punto de ebullición final 115°C, al caudal de 1,09 g por minuto por la vía de un evaporador hasta una unión con el tubo de suministro de vapor de agua situado inmediatamente por encima de la tuerca del extremo superior. La temperatura de los vapores mezclados en el espacio existente sobre
25 el lecho de catalizador se llevó a 318°C por ajuste de la

405608



temperatura de la tuerca del extremo superior. Esta temperatura correspondía a 113,5 kg/cm² manométricos de vapor de agua, de tal modo que la presión del hidrocarburo vaporizado en este punto era de 56,2 kg/cm² manométricos, y la relación molar de vapor de agua a hidrocarburo aproximadamente 2:1. El peso molecular del destilado suministrado era 85, y por tanto la relación molar de agua total a destilado suministrado era de 8,65:1. Así pues, por cada mol de destilado suministrado, estaban presentes dos moles de agua en forma de vapor y 6,65 moles en forma líquida. En estas condiciones, la temperatura en el extremo superior del lecho de catalizador era de 318°C; se elevaba gradualmente hasta 350°C 20 cm por debajo de la superficie del lecho, y descendía después nuevamente a 340°C a la salida. Estas temperaturas se mantuvieron a lo largo de todo un experimento que tuvo una duración de 5 horas. El agua que no había reaccionado se separó de los gases producidos por condensación en un separador y los gases producidos secos se expandieron antes de su análisis por medio de una válvula automática que mantenía la presión de toda la instalación en el valor seleccionado. La composición del gas producido se determinó por integración gráfica de gráficos volumen/composición obtenidos durante el experimento y para los gases descargados de la instalación al expandir.

10.8.72

405608

23



Resultados

	Contenido de carbono del destilado de petróleo ligero:	84,06 por ciento en peso
5	Duración del experimento:	5 horas
	Peso de destilado de petróleo ligero suministrado:	311,7 g
	Peso de carbono suministrado:	261,8 g
	Peso de agua suministrado:	658,6 g
10	Carbono recuperado como metano:	194,0 g
	Carbono recuperado como dióxido de carbono:	54,8 g
	Carbono recuperado como destilado sin reaccionar:	0,0 g
	Pérdidas de carbono no determinadas:	13,0 g
15	Proporción volumétrica metano: dióxido de carbono en los gases producidos:	3,54
	Análisis del gas producido seco, porcentaje en volumen:	
	Metano	72,27
20	Dióxido de carbono	21,83
	Hidrógeno	0,90
	Porcentaje de carbono recuperado gasificado a dióxido de carbono y metano:	100
25	Dos experimentos repetidos realizados durante pe	

405608



23

riodos ulteriores de cinco horas, sin nueva reducción previa del catalizador, dieron, ambos, 100 por ciento de conversión.

5 Se llevaron a cabo dos experimentos más en el mismo aparato con un relleno nuevo de catalizador que contenía 35 por ciento en peso de rutenio y 65 por ciento en peso de alúmina. En el primero de éstos, se suministró un gas de petróleo licuado exento de azufre cuya composición en volumen era: propano 10 por ciento, n-butano 50 por ciento, 10 i-butano 39 por ciento, pentanos 1 por ciento, junto con el vapor de agua durante cinco horas en una relación similar a la utilizada con el destilado de punto de ebullición final 115°C. Se consiguió una gasificación completa, obteniéndose un gas de salida de análisis idéntico. En el segundo 15 experimento, se suministró un destilado de punto de ebullición final 170°C exento de azufre, durante cinco horas, con resultados semejantes.

20 El tubo del reactor se relleno luego con 68,4 g de un catalizador constituido por 75 por ciento en peso de níquel y 25 por ciento en peso de alúmina, impurificado con potasio, en forma de cilindros equidimensionales de 3,18 mm, preparados como se ha descrito arriba. Después de someter a presión con hidrógeno a 169,7 kg/cm² absolutos, reducir y reemplazar el hidrógeno con nitrógeno como antes, se 25 comenzó el suministro de vapor de agua a 2,5 g por minuto.

405608

23



Al cabo de media hora, se comenzó el suministro de destilado de punto de ebullición final 115°C exento de azufre, a razón de 0,68 g por minuto. La temperatura de los vapores mezclados en el espacio existente sobre el lecho de catalizador se llevó a 336°C mediante ajuste de la temperatura de la tuerca del extremo superior. Esta temperatura correspondía a $140,6 \text{ kg/cm}^2$ absolutos de vapor de agua, por lo que la presión del hidrocarburo vaporizado en este punto era de $29,1 \text{ kg/cm}^2$ absolutos y la proporción molar de vapor de agua a hidrocarburo aproximadamente 5:1. Así pues, por cada mol de destilado suministrado estaban presentes 5 moles de agua en forma de vapor y 12,4 en forma líquida. En estas condiciones, la temperatura del extremo superior del lecho de catalizador era 336°C y se elevaba gradualmente hasta 339°C a la salida del lecho. Estas temperaturas se mantuvieron a todo lo largo de un experimento que duró cinco horas.

Resultados

Contenido de carbono del destilado de petróleo ligero:	84,06 por ciento
Duración del experimento:	5 horas
Peso de destilado de petróleo ligero suministrado:	186,0 g
Peso de carbono suministrado:	156,1 g
Peso de agua suministrado:	765,6 g

405608

23 AGO 1972



	Carbono recuperado como metano:	23,8 g
	Carbono recuperado como dióxido de carbono:	8,1 g
	Carbono recuperado como destilado sin reaccionar:	123,2 g
5	Pérdidas de carbono no determinadas:	1,0 g
	Proporción en volumen de metano a dióxido de carbono en el gas producido:	2,94
	Análisis del gas producido seco, porcentaje en volumen:	
10	Metano	73,1
	Dióxido de carbono	25,1
	Hidrógeno	1,8
	Porcentaje de carbono recuperado gasificado a dióxido de carbono y metano:	20,5
15		

En otro experimento realizado con este aparato y método de operación, se rellenó el tubo del reactor con 65,4 g de un catalizador que contenía 55 por ciento en peso de níquel, 20 por ciento en peso de cobalto y 25 por ciento en peso de alúmina, impurificado con potasio, en la forma de cilindros equidimensionales de 3,18 mm, preparados como se ha descrito arriba. Después de preliminares semejantes a los descritos en experimentos anteriores, se comenzó el suministro de vapor de agua a razón de 2,0 g por

405608

23 AGO



minuto a una presión de 169,7 kg/cm² absolutos. Al cabo de media hora se inició el suministro de destilado de punto de ebullición final 115°C exento de azufre, a razón de 0,68 g por minuto. La temperatura de los vapores mezclados en el espacio existente sobre el lecho de catalizador se llevó de nuevo a 336°C mediante ajuste de la temperatura de la tuerca del extremo superior. Esta temperatura corresponde a 140,6 kg/cm² absolutos de vapor de agua, por lo que la presión del hidrocarburo vaporizado en este punto era 29,1 kg/cm² absolutos y la proporción molar de vapor de agua a hidrocarburo era aproximadamente de 5:1. Así pues, por cada mol de destilado suministrado, estaban presentes 5 moles de agua en forma de vapor y 8,9 moles en forma líquida. En estas condiciones, la temperatura en el extremo superior del lecho de catalizador era 336°C y se elevaba gradualmente hasta 339°C a la salida del lecho. Estas temperaturas se mantuvieron a todo lo largo de un experimento de cinco horas de duración.

Resultados:

20	Contenido de carbono del destilado de petróleo ligero:	84,06 por ciento
	Duración del experimento:	5 horas
	Peso de destilado de petróleo ligero suministrado:	202,0 g
25	Peso de carbono suministrado:	170,0 g

10.8.72

405608



	Peso de agua suministrado:	658,9 g
	Carbono recuperado como metano:	22,9 g
	Carbono recuperado como dióxido de carbono:	7,5 g
5	Carbono recuperado como destilado sin reaccionar:	137,3 g
	Pérdidas de carbono no determinadas:	2,3 g
	Proporción en volumen de metano a dióxido de carbono en el gas producido:	3,05
10	Análisis del gas producido seco, porcentaje en volumen:	
	Metano	74,1
	Dióxido de carbono	24,2
	Hidrógeno	1,7
15	Porcentaje de carbono recuperado gasificado a dióxido de carbono y metano:	18,1

III. Aparato, Método de Operación y Resultados - II

20 Se introdujeron 67,0 g de un catalizador que con-
 tenía 25 por ciento en peso de rutenio y 75 por ciento en
 peso de alúmina en forma de cilindros equidimensionales de
 3,18 mm como relleno en la sección central de un tubo de
 reactor de acero inoxidable, horizontal, de 15,2 mm de diá-
 metro, y que tenía una longitud de 95 cm, para dar un le-
 25 cho de 37,5 cm de longitud. El empleo del tubo de reactor

405608

23 A



horizontal aseguraba el mantenimiento del catalizador en
condición húmeda o mojada durante la reacción. A ambos la-
dos de la sección central, el lecho estaba constituido por
un relleno de 27,5 cm de pequeños fragmentos de sílice. El
5 tubo se calentó en su totalidad mediante un horno eléctri-
co. Como en el método (II) anterior, el catalizador se re-
dujo durante una noche en corriente de hidrógeno a 400°C y
169,7 kg/cm² manométricos, se reemplazó el hidrógeno con
nitrógeno, se dejó que la temperatura del lecho total des-
10 cendiese a 390°C, y se introdujeron en el lecho por bombeo
100 ml de agua, desplazando el vapor de agua producido al
nitrógeno. La temperatura se estabilizó a lo largo de la to-
talidad del reactor en 350°C. Se suministraron luego agua
y destilado de punto de ebullición final 115°C exento de
15 azufre, con caudales de aproximadamente 3,0 y 0,5 ml por
minuto, respectivamente, haciéndolos pasar a través de uno
de los rellenos calentados de fragmentos de sílice, en el
cual se evaporaron el destilado y una parte del agua. La
temperatura del lecho de catalizador descendió casi inmedia-
20 tamente a un valor uniforme de 324°C, que se mantuvo a to-
do lo largo de la duración del experimento. El agua y las
trazas de destilado sin reaccionar se separaron por conden-
sación de los gases producidos. Los gases producidos secos
se expansionaron y se analizaron como en el método (II).

405608 23



Resultados

	Contenido de carbono del destilado de petróleo ligero:	84,06 por ciento en peso
5	Duración del experimento:	5 horas
	Peso de destilado de petróleo ligero suministrado:	111,7 g
	Peso de carbono suministrado:	93,8 g
	Peso de agua suministrado:	919,2 g
	Carbono recuperado como metano:	71,7 g
10	Carbono recuperado como dióxido de carbono:	21,8 g
	Carbono recuperado como destilado sin reaccionar:	3,4 g
	Ganancia de carbono no determinada:	-3,1 g
15	Proporción volumétrica metano: dióxido de carbono en los gases producidos:	3,3
	Porcentaje de carbono recuperado gasificado a dióxido de carbono y metano:	96,5
20	Una repetición del experimento por espacio de un período de cinco horas adicional, sin nueva reducción previa del catalizador, dió 95,8 por ciento de conversión de carbono. El contenido de hidrógeno de los gases producidos en ambos experimentos era menor de 2 por ciento en volumen.	

405608

23 AGO 1972



IV. Aparato, Método de Operación y Resultados - III

53,1 g de un catalizador que contenía 35 por ciento en peso de rutenio y 65 por ciento en peso de catalizador de alúmina en forma de cilindros equidimensionales de 3,18 mm se introdujeron como relleno en un tubo de reactor de acero inoxidable vertical de 15,2 mm de diámetro, que tenía una longitud de 95 cm, para dar un lecho de una longitud aproximada de 37,5 cm. El catalizador descansaba sobre un relleno inerte de fragmentos de sílice que llenaban los 20 cm inferiores del tubo, dejando así 37,5 cm de espacio vacío encima del lecho. Este espacio vacío se enfrió mediante un condensador de agua externo. El agua, que se hacía volver al catalizador para mantenerlo en condición húmeda o mojada, se condensaba en este espacio enfriado. Los 50 cm del fondo del reactor estaban rodeados por un horno eléctrico. El catalizador se redujo primeramente durante 8 horas en una corriente de hidrógeno a 400°C y a 169,7 kg/cm² manométricos. Se reemplazó el hidrógeno con nitrógeno y luego se bombeó agua al fondo del reactor hasta que alcanzó una altura de 15 cm. Esto requirió 34 ml de agua. El nivel de agua se controló por medio de un dispositivo de resistencia eléctrica. La temperatura a lo largo del lecho total de catalizador descendió a 350°C, temperatura a la cual la presión de vapor del agua es 169,7 kg/cm² manométricos. Se bombeó luego al fondo del reactor destila

405608

23 AGO.



do de punto de ebullición final 115°C líquido y exento de
 azufre, a un caudal de 0,34 g por minuto, con lo que se eva
 poró en la capa de agua líquida y ascendió a través del le
 cho de catalizador. La temperatura del lecho de catalizador
 5 descendió rápidamente a 327°C en toda su longitud.

Se mantuvo el suministro de destilado durante 5
 horas a este caudal, añadiéndose agua sólo en cantidad sufi
 ciente para mantener su nivel en el reactor, a medida que se
 eliminaba por gasificación. Los gases producidos secos que
 10 pasaban a través del condensador del extremo superior se ex
 pansionaron y se analizaron como en métodos de operación an
 teriores.

Resultados

Contenido de carbono del destilado de petróleo ligero:

15		84,06 por ciento en peso
	Duración del experimento:	5 horas
	Peso de destilado de petróleo ligero suministrado:	104,6 g
	Peso de carbono suministrado:	87,9 g
20	Peso de agua suministrado (con in clusión de 34 g para proporció nar el nivel de líquido origi nal):	84,0 g
	Carbono recuperado como metano:	60,2 g
25	Carbono recuperado como dióxido de carbono:	18,3 g

405608

23



	Carbono recuperado como destilado sin reaccionar:	9,4 g
	Carbono no determinado:	0,0 g
5	Proporción volumétrica metano: dióxido de carbono en los gases producidos:	3,3
	Porcentaje de carbono recuperado gasificado a metano y dióxido de carbono:	89,5

10 El contenido de hidrógeno de los gases de salida
era menor de 2 por ciento.

La invención se describirá ahora más particular-
mente con referencia a las Figuras 3 y 4 de los dibujos:

15 La Figura 3 muestra un recipiente de reacción ver-
tical 24 relleno con un lecho de catalizador 26 y provis-
to de medios para suministrar agua y vapor de agua por 21
y destilado por 22, precalentado en la medida necesaria en
el cambiador de calor 25, pasando por el punto de mezclado
3, al extremo superior del lecho. Las cantidades de las di-
versas sustancias reaccionantes y la temperatura del lecho
20 de catalizador se controlan de tal manera que a la distan-
cia, medida a lo largo del lecho de catalizador, indicada
por A en el diagrama, dejan de existir condiciones satura-
das y la parte del lecho de catalizador situada por debajo
de la línea A está, por consiguiente, en condición seca.
25 Los gases producidos salen al exterior por la vía del cam-

405608

23 AGO



biador de calor 27, en el que se enfrían, saliendo por 29.

La Figura 4 muestra dos recipientes de reacción
verticales 34 y 40 dispuestos en serie, los cuales están re-
llenados con lechos de catalizador 36 y 41, respectivamen-
5 te. Vapor de agua por la tubería 31 y destilado por la tu-
bería 32, precalentado en la medida necesaria en el cambia-
dor de calor 33, se hacen pasar, por la vía del punto de
mezclado 35, al extremo superior del lecho de catalizador
36. Las sustancias reaccionantes gaseosas y los productos,
10 asimismo gaseosos, salen por 37, y el agua condensada se re-
coge en el separador 38. Los gases entran en el segundo re-
cipiente de reacción por 39. El lecho de catalizador se man-
tiene en condición seca, y los gases producidos finales sa-
len por 42.

15 En un aparato del tipo descrito con referencia a
la Figura 3 arriba descrita, pero con la entrada y la sali-
da intercambiadas de tal manera que la dirección del flujo
de las sustancias reaccionantes sea ascendente, es necesari-
o impedir que las sustancias reaccionantes no descompues-
20 tas se condensen de tal modo que las mismas fluyan hacia
atrás sobre el catalizador si el recipiente representado
en esta Figura ha de contener un extremo de salida seco en
el extremo superior de la columna de catalizador.

25 Aunque las temperaturas a las que precisa operar
el extremo seco del lecho de catalizador con objeto de com

405608

23



pletar las reacciones y alcanzar así el resultado mejorado
son, como se ha indicado arriba, más altas que las tempera-
turas utilizadas generalmente cuando la totalidad del cata-
lizador se encuentra en condición húmeda, aquéllas son to-
5 avía muy bajas en comparación con las que podrían esperar
se normalmente necesarias a partir de un conocimiento de
las actividades del catalizador.

El aspecto de la presente invención referente al
empleo de catalizador en ambas condiciones húmeda y seca
10 se ilustra ulteriormente por los Ejemplos que siguen.

EJEMPLO 2

I. Preparación del Catalizador

Se disolvieron 1114 gramos de nitrato de níquel
hexahidratado en 2 litros de agua destilada y se añadieron
15 a la solución fría 132,7 ml de vidrio soluble (silicato só-
dico de calidad para laboratorios, con 560 gramos de SiO_2
por litro), con agitación. Parte del níquel se precipitó
entonces. Se calentó la mezcla a 60-70°C y se mantuvo así
en tanto que se añadía lentamente, con agitación, cantidad
20 suficiente de solución de carbonato potásico inicialmente
fría ($60 \text{ K}_2\text{CO}_3 : 100 \text{ H}_2\text{O}$ en peso) para precipitar el resto
del níquel, teniendo cuidado a fin de controlar la forma-
ción de espuma debida a la liberación de dióxido de carbo-
no. El precipitado se filtró entonces y se lavó con cargas
25 de 1500 ml de agua destilada mediante repetición de la for

405608

23 AG



mación de papilla a 60-70°C hasta que los lavados fueron neutros. (Si se desea, se puede utilizar solución de carbonato sódico ($40 \text{ Na}_2\text{CO}_3 : 100 \text{ H}_2\text{O}$ en peso) como precipitante alternativo).

5 El precipitado se secó durante una noche a 120°C y se calcinó luego durante 4 horas a 450°C. El material seco se trituró hasta pasar por el tamiz British Standard de 599 micras de abertura de malla y, con adición de 2 por ciento de grafito, se aglomeró en cilindros de 3,18 mm. La
10 composición nominal del catalizador (calculada suponiendo que había tenido lugar reducción) era: Ni, 75; SiO_2 , 25 por ciento en peso. Se analizó una partida, y sobre la misma base estaba constituida por: Ni, 75,5; SiO_2 , 24,1; álcali, 0,4 por ciento en peso.

15 II. Aparato, Método de Operación y Resultados

Se introdujeron como relleno 252 g del catalizador níquel-sílice en forma de cilindros de 3,18 mm en un tubo de reactor de acero inoxidable vertical de 19,05 mm de diámetro, que tenía una longitud de 110 cm, para dar un lecho de 90 cm de longitud. El catalizador descansaba sobre
20 un relleno inerte de pequeños fragmentos de sílice que llenaban los 10 cm inferiores del tubo, quedando así 10 cm de espacio vacío encima del lecho. El aparato se hizo operar con flujo descendente de las sustancias reaccionantes.

25 Se gasificó continuamente nafta exenta de azufre

405608

23



(LDF 115) durante 525 horas sobre el catalizador arriba in
dicado, en las condiciones de operación siguientes:

Presión 168,7 kg/cm² manométricos

Proporción vapor de agua/nafta 2/1 en peso

5 Temperaturas:

Entrada 320^o-325^oC

Máxima 385^o-390^oC

Salida 350^o-355^oC

10 Caudal de tratamiento 19,4 g de nafta por hora
y por cm² de sección trans
versal de la columna de
catalizador.

Composición del gas producido
(porcentajes en volumen):

	Seco	Seco, después de la eliminación de CO ₂ hasta 1 por ciento
15 Dióxido de carbono	21	1
Metano	78	97,8
Hidrógeno	1	1,2

20 Se mantuvieron perfectamente estas condiciones a todo lo
largo del experimento, durante el cual se consiguió sustan
cialmente el 100 por ciento de gasificación de la nafta; por
tanto, el comportamiento del catalizador fué estable.

25 Se observará que la caída de temperatura a lo lar
go del lecho de catalizador, desde un valor máximo hasta la



405608

salida, contrasta con lo que podría esperarse en un aparato totalmente adiabático a presiones más bajas, p.ej., 25 atmósferas. En el tubo de laboratorio, que no está perfectamente aislado, debe esperarse una pequeña caída, pero hay
5 razones para pensar que la caída de temperatura observada no debe atribuirse en su totalidad a pérdidas de calor. El mecanismo ulterior de enfriamiento interno no se comprende todavía plenamente.

^{3E}Esta designación se refiere al resultado de la
10 aplicación del método Núm. I.P. 123/64, del Instituto del Petróleo Británico, "Métodos Normalizados de Ensayo para la Destilación de Productos de Petróleo", a muestras de los destilados de petróleo ligeros. El método es una destilación normalizada en matraz de rama lateral, y la temperatura del vapor se determina inmediatamente antes de que éste
15 entre en la rama lateral para pasar al condensador. Cuando se somete a este ensayo un destilado de petróleo ligero designado "L.D.F. T°C", no menos del 95% en volumen del destilado inicial se habrá condensado y recogido en el colector
20 cuando la temperatura en la entrada a la rama lateral haya alcanzado T°C. Esta temperatura de T°C es generalmente unos cuantos grados C inferior al punto de ebullición final encontrado en el mismo ensayo.

EJEMPLO 3

25 Se suministró una mezcla de metanol, agua y vapor

23 AG



405608

de agua a un aparato que se asemejaba al descrito en el Ejemplo 2, operando con flujo descendente, pero que contenía una columna de catalizador de 12,7 mm de diámetro, de 60 cm de longitud, y que disponía de medios para que una parte del lecho de catalizador operase en seco, en las condiciones siguientes:

	Presión	168,7 kg/cm ² manométricos	
	Proporción agua/metanol	1:2,37 en peso	
	Temperaturas:		
10	Entrada	300°C	
	Máxima	500°C	
	Salida	360°C	
	Caudal de tratamiento	278,3 g de mezcla agua-metanol por hora y por cm ² de sección transversal de catalizador.	
15	Composición del gas producido (porcentajes en volumen):		
		Seco	Seco, después de la eliminación de CO ₂ hasta 1 por ciento
20	Dióxido de carbono	22,0	1,0
	Metano	76,5	97,1
	Hidrógeno	1,5	1,9

25 El catalizador utilizado era, o bien un cataliza-



5 dor níquel-alúmina típico coprecipitado que contenía álca-
li como el descrito en la Memoria Descriptiva de Patente
Británica Núm. 969.637, de los mismos autores, preferible-
mente un catalizador que contenía un 75 por ciento nominal
de níquel y 0,6 por ciento en peso de potasio, o un catali-
zador que contenía 10 por ciento de rutenio sobre alúmina:
como se ha descrito en el Ejemplo I anterior.

10 En el experimento que se acaba de describir, que
tuvo una duración de 50 horas sin indicios de deterioro del
comportamiento, el metanol se descompuso de manera sustan-
cialmente completa.

Se observará una vez más que existe una caída sus-
tancial de temperatura en el lecho de catalizador, más allá
del punto en el que se alcanza el máximo.

15 En la gasificación tanto de nafta como de metanol,
como se ha descrito arriba, se obtiene un gas cuya composi-
ción se aproxima de cerca a la del metano puro por secado
del gas producido y eliminación del dióxido de carbono con-
tenido en el mismo.

20

EJEMPLO 4

I. Preparación del Catalizador

25 Se disolvieron 663 gramos de nitrato de aluminio
y 26,8 gramos de tricloruro de rutenio en 1500 ml de agua
destilada y se calentó a 60°C. Se añadió cuidadosamente,
con agitación, una solución que contenía 20 por ciento en

405608

23



peso de bicarbonato amónico, hasta que se alcanzó un pH de 8. Se filtró el precipitado resultante y se lavó con cargas de 1500 ml de agua destilada hasta ausencia completa de iones cloruro, comprobada con solución de nitrato de plata. El precipitado se secó durante una noche a 120°C. Esto dió un catalizador que contenía nominalmente 10 por ciento en peso de rutenio sobre alúmina. El material resultante se trituró hasta pasar por el tamiz British Standard de 599 micras de abertura de malla y, con adición de 2 por ciento de grafito, se aglomeró en cilindros equidimensionales de 3,18 mm.

II. Aparato, Método de Operación y Resultados

Se introdujeron como relleno 295 gramos del catalizador de rutenio sobre alúmina en forma de cilindros de 3,18 mm en un reactor de las mismas dimensiones del descrito en el Ejemplo 1.

Se gasificó continuamente nafta exenta de azufre (L.D.F. 115) durante 250 horas sobre el catalizador arriba indicado, en las condiciones de operación siguientes:

20	Presión	16,9 kg/cm ² manométricos
	Proporción vapor de agua/nafta	2:1 en peso
	Temperaturas:	
	Entrada	320 - 326°C
	Máxima	366 - 371°C
25	Salida	338 - 350°C

405608

23



	Presión	168,7 kg/cm ² manométricos	
	Proporción vapor de agua/nafta	2:1 en peso	
	Temperaturas:		
	Entrada	319 - 326°C	
5	Máxima	350 - 358°C	
	Salida	333 - 342°C	
	Caudal de tratamiento	51,3 g por hora y por cm ² de sección transversal de la columna de catalizador.	
10	Composición del Producto (porcentajes en volumen):		
		Seco	Seco, después de la eliminación de CO ₂ hasta 1 por ciento
15	Dióxido de carbono	22,30	1,0
	Metano	76,30	96,9
	Hidrógeno	1,40	1,8

A todo lo largo del experimento, se produjo sustancialmente un 100 por ciento de gasificación.

20 EJEMPLO 6

I. Preparación del Catalizador

Se disolvieron 1114 gramos de nitrato de níquel y 138 gramos de nitrato de aluminio en 6 litros de agua destilada. Se preparó una solución de silicato sódico disolviendo 99,5 ml de vidrio soluble (560 gramos de SiO₂)

25

405608



por litro) en 4 litros de agua destilada, y se disolvieron después 628 gramos de carbonato sódico anhidro en la solución de silicato. La solución alcalina de silicato se añadió gradualmente a la solución de nitratos, mientras que se agitaba enérgicamente. La precipitación se llevó a cabo a la temperatura ambiente, y el pH de la solución de hidrogel resultante fue de $8 \pm 0,5$. Se filtró el precipitado, y el material resultante se trituró y se secó lentamente por calentamiento en estufa a 110°C . El catalizador secado se trató con porciones sucesivas de una solución al 5 por ciento (en peso) de nitrato amónico seguidas por agua destilada caliente para eliminar el sodio. Después del secado, el catalizador se calentó a 350°C en aire durante 4 horas. Este material, después de la adición de 2 por ciento de grafito, se aglomeró en cilindros equidimensionales de 3,18 mm. La composición nominal del catalizador, supuesto reducido, era: Ni, 75,0; Al_2O_3 , 6,25; SiO_2 , 18,75 por ciento en peso.

II. Aparato, Método de Operación y Resultados

Se introdujeron 72 gramos del catalizador níquel-silíce-alúmina como relleno en un reactor de las mismas dimensiones que se han dado en el Ejemplo 2.

Se gasificó continuamente nafta exenta de azufre (LDF 115) durante 5 horas en las condiciones siguientes:

405608

23 AGO



	Presión	168,7 kg/cm ² manométricos	
	Proporción vapor de agua/nafta	2:1 en peso	
	Temperaturas:		
	Entrada	326 - 329°C	
5	Máxima	364 - 370°C	
	Salida	326 - 336°C	
	Caudal de tratamiento	51,3 g por hora y por cm ² de sección transversal de la columna de catalizador.	
10	Composición del Producto (porcentaje en volumen):		
		Seco	Seco, después de la eliminación de CO ₂ hasta 1 por ciento
15	Dióxido de carbono	19,7	1,0
	Metano	77,8	95,7
	Hidrógeno	2,5	3,2

20 Por los ejemplos que anteceden, se apreciará que los catalizadores empleados en las reacciones descritas en esta memoria para efectuar la gasificación de hidrocarburos emplean metales catalíticos que se precipitan a partir de sus soluciones. Un catalizador preferido está constituido esencialmente por níquel y sílice coprecipitados, estando presente el níquel en una cantidad comprendida entre 50 y 25 85% en peso y la sílice en una cantidad comprendida entre



50 y 15% en peso, siendo todavía más preferidos los catali-
zadores que contienen de 70 a 80% en peso de níquel. Otro
tipo más de catalizador preferido que puede ser aún más ac-
tivo que el tipo previo de catalizadores, es un cataliza-
5 dor que se compone esencialmente de rutenio y alúmina co-
precipitados, estando presente el rutenio en una cantidad
comprendida entre 20 y 50% en peso y la alúmina en una can-
tidad comprendida entre 80 y 50 por ciento en peso, siendo
todavía más preferidos los catalizadores que contienen de
10 30 a 50% en peso de rutenio.

El procedimiento de la invención se puede utili-
zar también de una manera similar para producir metano a
partir de propano o butano, los cuales pueden estar en for-
ma líquida, o a partir de metanol.

15 La invención incluye también dentro de su alcan-
ce productos gaseosos, por ejemplo un gas constituido de
manera sustancialmente total por metano y dióxido de carbo-
no, siempre que se haya preparado por el procedimiento de
la invención.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Gran Bretaña, el 6 de Agosto de 1.971, bajo el N° 37133/71
y en Gran Bretaña, el 9 de Septiembre de 1.971, bajo el
N° 42180/71 cognada, se acoge a los beneficios del artícu-
lo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

405608

23



REIVINDICACIONES

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

10 1.- Un procedimiento para la producción de produc-
tos gaseosos por una reacción química, siendo al menos una
de las sustancias reaccionantes líquida a la temperatura y
presión normales, caracterizado por el hecho de que dicha
reacción se lleva a cabo a una presión dada o a una tempe-
ratura dada en presencia de una proporción de al menos una
de las sustancias reaccionantes en la fase líquida, contro-
lándose así la temperatura o la presión de la reacción.

15 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1, caracterizado por el hecho de que el procedimien-
to es exotérmico y la temperatura de reacción requerida se
controla por medio de evaporación de al menos una de las
sustancias reaccionantes.

20 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1 ó la reivindicación 2, caracterizado por el hecho
de que la reacción se lleva a cabo en presencia de un cata-
lizador.

25 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador

pey

405608



se mantiene en una condición sustancialmente húmeda durante la reacción.

5 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la reacción es una gasificación catalítica de hidrocarburos ligeros con vapor de agua y la reacción entre el hidrocarburo y el vapor de agua se lleva a cabo en presencia de agua en la fase líquida, con lo cual se obtiene un producto gaseoso que está constituido sustancialmente por metano y dióxido de carbono.

10 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo es un destilado de petróleo predominantemente alifático que tiene un punto de ebullición final inferior a 170°C.

15 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo con el catalizador a una temperatura comprendida en el intervalo de 250 a 350°C.

20 8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por el hecho de que el catalizador se encuentra en la forma de un lecho estático, al menos una parte del cual está mojada por la fase líquida.

25 9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por el hecho

10.8.72

Rey

405608



de que el catalizador es rutenio, níquel, cobalto o una mezcla de los mismos, habiéndose precipitado dicho metal catalítico a partir de una solución.

5 10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que una parte de la reacción se efectúa en presencia de al menos una de las sustancias reaccionantes en la fase líquida controlándose así la temperatura o la presión de la reacción, y una parte de la reacción se efectúa con
10 todas las sustancias reaccionantes en la fase gaseosa, encontrándose el catalizador para tal reacción en fase gaseosa en condición seca.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que al menos una parte del catalizador en condición seca es proporcionada por un lecho adicional de catalizador que se encuentra en un recipiente separado.

20 12.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado por el hecho de que el catalizador está constituido esencialmente por níquel y sílice coprecipitados, en los cuales el níquel está presente en una cantidad comprendida entre 50 y 85% en peso y la sílice está presente en una cantidad comprendida entre 50 y 15% en peso.

25 13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

Rey

405608



5 de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado por el hecho de que el catalizador está constituido esencialmente por rutenio y alúmina coprecipitados, en los cuales el rutenio está presente en una cantidad comprendida entre 20 y 50% en peso y la alúmina está presente en una cantidad comprendida entre 80 y 50% en peso.

14.- Un procedimiento para la producción de productos gaseosos.

10 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.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

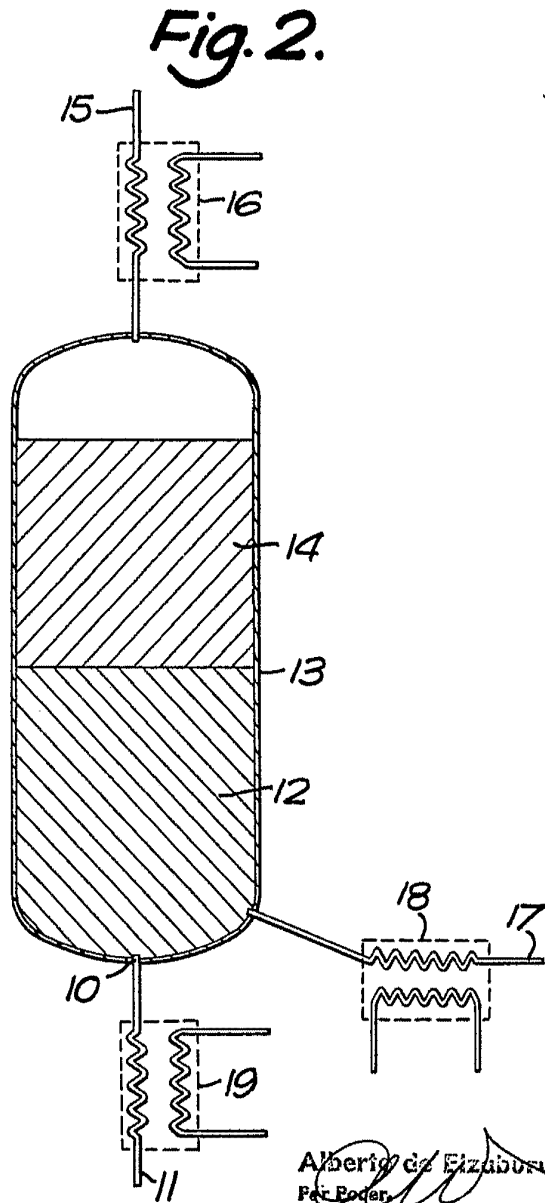
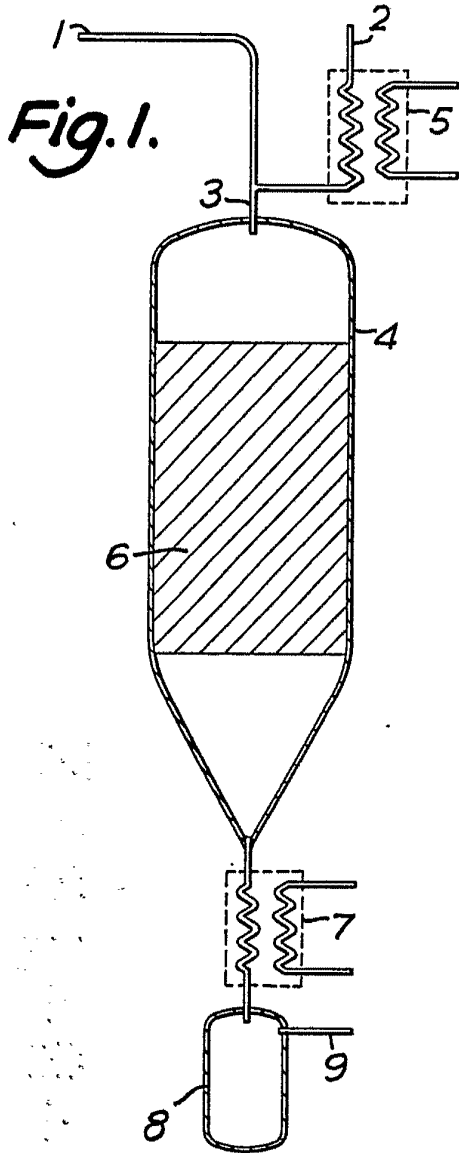
Madrid,
P.A. - 2 MAYO 1973

Alberto La Escobedo
Per Pedano

26.4.73
MOM

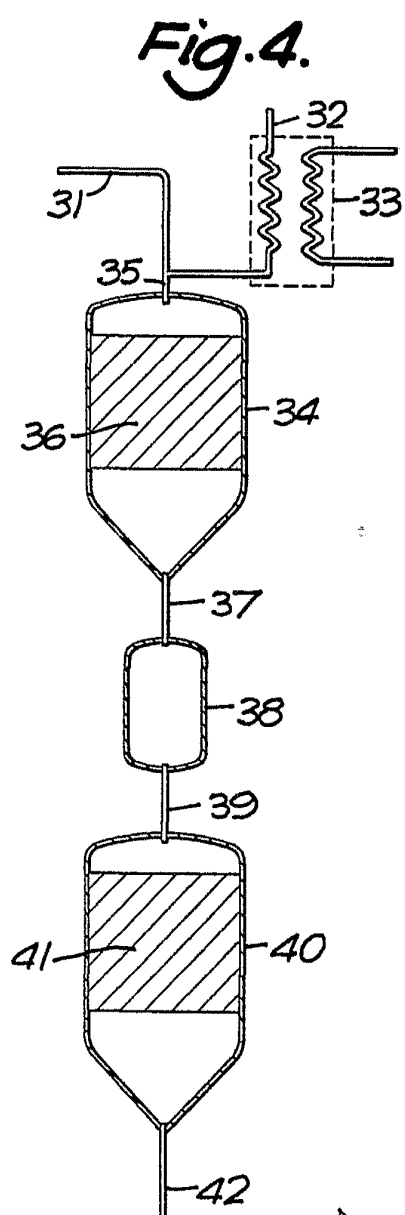
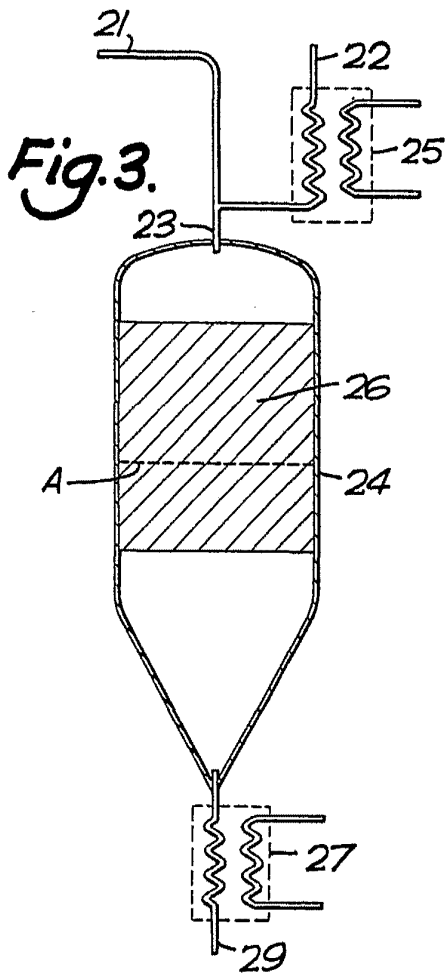
pey

23 AG 1957
10 5 5 111
1957
1012 012



Alberto de Eizaburu
Pat. Poder.

23 AGO 1977



DW