

PATENTE DE INTRODUCCION

I.C.I. Case B 14073.

275370

275370



## Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de reforma de hidrocarburos mediante vapor ".

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere al procedimiento conocido con la denominación de reforma de hidrocarburos mediante vapor.

5. Los hidrocarburos reaccionan con el vapor en presencia de un catalizador, a temperatura



275370

- elevada y a la presión atmosférica o superior, para proporcionar hidrógeno y óxidos de carbono. Este procedimiento encuentra muchas aplicaciones en la industria tales como, por ejemplo, la producción de metanol sintético gaseoso partiendo de una fracción de petróleo de destilación directa y desulfurada y comunmente se conoce con la denominación indicada.
- 5.

- Los catalizadores comercialmente disponibles, adecuados para utilizarse en un procedimiento de reforme de hidrocarburos mediante vapor, contienen corrientemente níquel y varios materiales de sostén, incluyendo magnesia, caolin y un agente hidráulico de trabazón, tal como por ejemplo cemento Portland o "Ciment Fondu". (el nombre "Ciment Fondú" es una marca comercial registrada). Este tipo de catalizador puede emplearse con éxito en un procedimiento continuo de reforme mediante vapor de hidrocarburos parafínicos inferiores, tales como metano, propano o butano, utilizando una relación de vapor a hidrocarburo correspondiente a, aproximadamente, tres moléculas de vapor por átomo de carbono, sin que se verifique depósito alguno apreciable de carbono. Se ha comprobado que los hidrocarburos saturados elevados, tales como por ejemplo un destilado de petróleo, de destilación directa, de límites de ebullición 30°C a 220°C puede experimentar el reforme mediante vapor en presencia de un catalizador del tipo antes descrito, pero en este procedimiento existe una tendencia a
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



depositarse carbón sobre el catalizador. El depósito de carbono puede disminuir o hasta eliminarse, utilizando un elevado exceso de vapor. Sin embargo, este remedio es caro, a causa del coste del vapor

5. adicional preciso, y del importe de calentar este vapor a la temperatura de reacción, que puede ser, por ejemplo entre 800°C y 900°C. Además, se ha comprobado que la tendencia a formar carbono es mayor cuando la reacción se realiza a presiones elevadas;
10. y el empleo de vapor en exceso para contrarrestar esta tendencia, es todavía más caro en estas condiciones.

15. Se ha descubierto que las composiciones catalíticas tal como se ha indicado, son menos expuestas al depósito catalítico de carbono que los catalizadores comercialmente disponibles del tipo antes descrito, con tal de utilizarse las condiciones de reacción a continuación especificadas.

20. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento de reforme de hidrocarburos mediante vapor que, comprende el hacer reaccionar un hidrocarburo de punto de ebullición comprendido entre 30°C y 220°C, con vapor, en una proporción correspondiente a, por lo menos, 4 moléculas de vapor por átomo de carbono, a una temperatura comprendida entre 600°C y 950°C, a una presión de entre 0 y 50 atmósferas absolutas, y en presencia de un catalizador que contenga níquel,
25. un refractario prácticamente inerte constituido por
30. un óxido metálico, susceptible de sostener el níquel,



375370

y un agente de trabazón hidráulico prácticamente inerte, siendo tal la composición catalítica que no contenga más del 5% de sílice en peso.

5. El procedimiento de este invento es energicamente endotérmico.
- El hidrocarburo puede ser, convenientemente una fracción de una parte de destilación directa de petróleo, con un punto de ebullición comprendido entre 30°C y 220°C denominado corrientemente, destilado ligero.
10. Es generalmente adecuada una relación de vapor de 5 aproximadamente. O sea, la mezcla de hidrocarburo y vapor puede ser adecuadamente de una composición tal que contenga 5 moléculas de vapor por átomo de carbono.
15. La presión, con preferencia, está comprendida entre 1 y 30 atmosferas.
- La temperatura óptima, depende de la presión utilizada, y de la composición del gas que se desee obtener como producto del procedimiento.
20. En la práctica, es generalmente conveniente una temperatura de, aproximadamente, 700°C a 800°C. El ejemplo 2 proporciona las composiciones reales del gas producto que pueden esperarse, utilizando dos temperaturas distintas dentro de los límites de 700°C a 800°C.
25. El material refractario, óxido, contiene con preferencia alúmina y en especial alúmina gamma. Puede estar constituido prácticamente por alúmina solamente, pero se prefiere que contenga
- 30.



una mezcla de alúmina y magnesia. 275370

Un agente hidráulico de trabazón, adecuado para utilizarse en este procedimiento, es el "Ciment Fondu" (Marca Comercial Registrada).

5. La composición catalítica puede estar constituida, conveniente y esencialmente por entre 10% y 30% (con preferencia entre 15% y 25%) de níquel, entre 25% y 50% (preferentemente entre 30% y 40%) de agente hidráulico de trabazón, formando el
10. resto el óxido refractario, siendo los porcentajes ponderales. Como se indicó anteriormente el óxido refractario puede estar constituido por una mezcla de magnesia y alumina, en cuyo caso la composición catalítica utilizada en el procedimiento de este
15. invento, puede contener convenientemente, entre 10% y 30% (con preferencia entre 15% y 20%) de magnesia, en peso.  

Preferentemente, la composición catalítica contiene no más del 2% en peso de sílice.
20. Una composición catalítica tal como se ha indicado, puede obtenerse convenientemente, mezclando con una solución acuosa de una sal de níquel soluble, el óxido refractario pulverizado o una
25. sustancia que proporcione el mencionado óxido refractario por caldeo; precipitando el níquel en forma de un material insoluble, capaz, por caldeo, de proporcionar óxido de níquel; lavando y secando el sólido obtenido, filtrando la pasta así formada; moliendo finamente el producto obtenido; mezclándolo
30. con el agente hidráulico de trabazón, y amortiguando



275370

o rebajando la mezcla con agua. El producto final puede convertirse, convenientemente, en pedazos.

5. Cuando el óxido refractario contiene alúmina, puede utilizarse convenientemente trihidrato de aluminio en el método antes descrito de preparación de la composición catalítica.

10. Durante el empleo de una composición catalítica preparada como acaba de describirse, en el proceso de este invento, el óxido de níquel se reduce a níquel, y se pierde el agua de los distintos componentes de la composición, comprendida el agua de hidratación presente en el óxido refractario. Si se desea, antes de emplearlo, el óxido de níquel del catalizador, puede reducirse calentándolo en una corriente de hidrógeno.

15. Como antes se indicó una ventaja de las composiciones catalíticas utilizadas en el procedimiento a que este invento se refiere, es la de que cuando las condiciones de reacción son las anteriormente especificadas, las composiciones muestran muy poca tendencia a catalizar depósito de carbono. Se cree que el mejor resultado de las composiciones catalizadoras utilizadas en este procedimiento, con respecto a las comercialmente disponibles del tipo indicado anteriormente, depende del menor contenido de sílice de las primeras.

20. Utilizando un procedimiento de acuerdo con este invento, es posible, en condiciones adecuadas, (tal como por ejemplo las indicadas en el ejemplo adjunto), hacer el reforme de un hi-

30.



- drocarburo, tal como por ejemplo un destilado ligero, y obtener de este modo un gas que contenga, alrededor de 6% a 8% de metano. Así, este invento hace posible el empleo de un "reformador" secundario en el que por lo menos parte del gas obtenido con el "reformador" principal, se quema con aire inyectado proporcionando así el calor necesario para completar la destrucción de los hidrocarburos por reacción con el vapor en presencia de un catalizador, y obteniéndose un gas que contiene nitrógeno e hidrógeno y que, una vez purificado de óxidos de carbono, es adecuado para la síntesis del amoniaco. Así, una ventaja de este invento es la de que proporciona un procedimiento que permite que un "reformador primario de vapor, actúe en condiciones por medio de las cuales puede producirse la cantidad adecuada de metano para un "reformador" secundario y en el que la síntesis del amoniaco gaseoso puede lograrse del modo más económico.

20. E j e m p l o - 1.

- Se añadieron 10,9 kg de magnesia, 26,7 kg de trihidrato de alúmina, a una solución acuosa de nitrato de níquel, que contenía 5,7 kg de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . A este material se le añadió carbonato sódico para precipitar el níquel. La pasta de magnesia, alúmina y níquel que contenía el precipitado, se filtró, se lavó y se secó a 400°C. El producto se molió finamente, se mezcló con el 40% de su peso de "Ciment Fondú" (Marca Comercial Registrada), se humedeció con agua y se transformo en pedazos.

El contenido de sílice del catalizador



obtenido se comprobó que era de 2%.

Resultado del catalizador.-

5. El resultado o actuación de un catalizador comercialmente disponible, que contenía óxido de níquel, magnesia, caolin y "Ciment Fondu" (Marca Comercial Registrada) siendo del 17% el contenido de sílice, se comparó con un catalizador preparado como acaba de indicarse, en un procedimiento de reforme, por vapor, de una fracción desulfurada de destilación directa de petróleo, de un punto de ebullición comprendido entre 30°C y 220°C.

10. Cuando la reacción se realizaba a la presión atmosférica utilizando el catalizador comercialmente disponible, se comprobó que se presentaba un gran depósito de carbono, si la relación de vapor a hidrocarburo no era más que la correspondiente a 5 moléculas de vapor por átomo de carbono, o si la temperatura del catalizador era inferior a unos 850°C. En condiciones análogas, el depósito de carbono era mayor aún cuando se usaban presiones de reacción superiores a 7 kg/cm<sup>2</sup>.

15. Cuando se empleaba un catalizador preparado como se ha descrito anteriormente, no se apreciaban señales de depósito de carbono en una relación de vapor a hidrocarburo correspondiente a 4 moléculas de vapor por átomo de carbono, una presión total de 12,6 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura del catalizador de unos 700°C. En estas condiciones era posible obtener un gas que contenía de 6% a 8% de metano, que  
25. podría convertirse en gas para la síntesis del amo-  
30.



275370

niaco, en un "reformador" secundario, en el que se inyectaba aire.

Ejemplo - 2.

5. Se vaporizaron 45 l/hora de una fracción desulfurada de destilación directa de petróleo, de una densidad de 0,7 kg/l, y el vapor resultante se calentó a 400°C. El vapor, a continuación, se mezcló, con 200 kg/hora de vapor que se había calentado también a 400°C. La relación de vapor de la mezcla obtenida, correspondía a 5 moléculas de vapor por átomo de carbono.
- 10.

- La mezcla se hizo pasar al interior de un tubo de reacción que contenía 60 l. de un catalizador preparado como se describe en el ejemplo 1. El tubo se suspendió en un horno y se calentó exteriormente de tal modo que la temperatura de salida del gas producido se conservó a 770°C. La presión en la salida del tubo, se conservó a 12,6 kg/cm<sup>2</sup>, por medio de un regulador de presión que seguía a un refrigerador conectado a la salida del tubo de catalizador. Se produjeron 168 m<sup>3</sup>/hora de gas, de la composición volumétrica siguiente, en seco:
- 15.
- 20.

	CO	17,2%
	2	
	CO	9,5%
25.	H	70,0%
	2	
	CH	3,3%
	4	

- Reduciendo la temperatura de salida del tubo a 700°C, se aumentó el contenido de metano
- 30.



en el gas caliente. El análisis del gas, sobre la base de seco, era

	CO <sub>2</sub>	19,7%
5.	CO	6,0%
	H <sub>2</sub>	67,3%
	CH <sub>4</sub>	7,0%

Se añadieron 36 m3 de aire para cada 100 cm3 de este gas, y la mezcla obtenida, comprendiendo el vapor que no había reaccionado, se hizo pasar al interior de "reformador" secundario que contenía catalizador de la misma composición del usado en el "reformador" principal, a una presión de 12,6 kg/cm2, y una temperatura de entrada de 700°C. Se produjo calor suficiente para convertir el metano restante. El gas que salía del "reformador" secundario, después de purificarse del modo corriente, contenía la cantidad adecuada de nitrógeno para la síntesis del amoníaco.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10



años en España: "PROCEDIMIENTO DE REFORMA DE HIDRO-CARBUIROS MEDIANTE VAPOR"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de reforma de hidrocarburos mediante vapor, caracterizado por hacerse reaccionar un hidrocarburo de punto de ebullición comprendido entre 30°C y 220°C, con vapor, en una proporción correspondiente, por lo menos, a 4 moléculas de vapor por átomo de carbono, a una temperatura comprendida entre 600°C y 950°C a una presión comprendida entre 0 y 50 atmósferas absolutas, y en presencia de un catalizador que contenga níquel un óxido refractario prácticamente inerte, susceptible de sostener el níquel, y un agente hidráulico de trabazón prácticamente inerte, siendo tal la composición catalítica que no contiene más del 5% en peso de sílice.
10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidrocarburo es una fracción de destilación directa de petróleo.
15. 3ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de hidrocarburo y vapor es de una composición tal que existe aproximadamente 5 moléculas de vapor, por átomo de carbono.
20. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión es de entre 1 y 30 atmósferas.
25. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el
- 30.



óxido refractario contiene alúmina. 275370

5. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque el material de óxidos refractarios contiene una mezcla de alúmina y magnesia.
- 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª ó 6ª, caracterizado porque la alúmina es gamma alúmina.
10. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente hidráulico de trabazón es "Ciment Fondú".
15. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición catalítica consiste esencialmente en, entre 10% y 30% en peso de níquel, entre 25% y 50% en peso del agente hidráulico de trabazón, y el resto lo constituye el material refractario a base de óxido.
20. 10ª.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque la composición catalítica contiene entre 15% y 25% en peso de níquel.
25. 11ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 9ª ó 10ª, caracterizado porque la composición catalítica contiene entre 35% y 40% en peso del agente hidráulico de trabazón.
30. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9ª, 10ª u 11ª, caracterizado, porque la composición catalítica contiene entre 10% y 30% en peso de magnesia, y el resto



275370

del óxido refractario está constituido esencialmente por alúmina.

5. 13ª.- Procedimiento, según reivindicación 12ª, caracterizado, porque la composición catalítica contiene entre 15% y 20% en peso de magnesia.

10. 14ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición catalítica no contiene más del 2% en peso de sílice.

15. 15ª.- Procedimiento, caracterizado porque por lo menos parte del gas obtenido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se quema con aire inyectado en un "reformador" proporcionando así el calor necesario para completar la destrucción de los hidrocarburos por reacción con vapor en presencia del catalizador, y produciendo un gas que contiene nitrógeno e hidrógeno.

20. 16ª.- Procedimiento de reforma de hidrocarburos mediante vapor; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1932

IMPERIAL CHEMICAL  
INDUSTRIES LIMITED.  
J. GOMEZ ACEBO Y MODA