



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N° B.

16289/16290/16463.

290972

290972

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento continuo para reformar, mediante va  
por, hidrocarburos líquidos o gaseosos".

*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad ingle  
sa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a procesos conti-  
nuos para la reforma, mediante vapor, de hidrocarbu  
ros para la obtención de gases que contengan canti-  
dades apreciables de metano.

5. De acuerdo con las solicitudes pendientes



290972

- de patente britànicas nùms. 20.375/62 y 32.288/62, -  
un gas que contenga cantidades apreciables de metano  
puede obtenerse transformando un hidrocarburo líquido  
o gaseoso que contenga por lo menos dos àtomos de  
5. carbono en la molècula y de un punto de ebullición -  
inferior a 350°C, con vapor en una relación de entre  
1,3 y 5,5 moles por àtomo de carbono en el hidrocar-  
buro, sobre un catalizador a una temperatura del or-  
den de 550°C. a 750°C. y una presión manométrica de  
10. por lo menos 7 kg/cm<sup>2</sup>, condiciones de relación de va-  
por, temperatura y presión que se eligen teniendo en  
cuenta otras variables tales como las dimensiones de  
la instalación y el catalizador y la velocidad espa-  
cial, de tal modo que el contenido equivalente de me-  
15. tano de los gases producidos sea por lo menos el 10%  
y con preferencia el 15 % como mínimo, en volùmen, y  
compatible con dichas variables a una velocidad espa-  
cial suficientemente reducida para obtener como míni-  
mo el 92 % en volumen y con preferencia el 95 % en  
20. volumen, por lo menos de conversión del hidrocarburo  
introducido.

- Constituye una ventaja de este procedimien-  
to el proporcionar gases industriales que contengan  
metano, o gases apropiados como base para gas de po-  
25. blaciones que contengan una cantidad reducida de, y  
en condiciones preferidas, substancialmente ningùn  
hidrocarburo líquido sin convertir, cuando dichos hi-  
drocarburos se convierten. Se consigue esto en una -  
sola etapa y con una elevada eficiencia tèrmica, con  
30. alta utilización de hidrocarburos que, en condicio -



290972

nes preferidas evita la presencia de petróleo en el gas producido.

- La temperatura y presión para este procedimiento y para este invento que se citan a continuación, son las que se miden a la salida de la capa adecuada de catalizador. El contenido equivalente de metano se define como la cantidad de metano que tendría el mismo valor calorífico que la cantidad real de metano y los hidrocarburos gaseosos superiores presentes y se expresa en forma de porcentajes sobre la base del volumen total real del gas producto. Así para cada fracción de los hidrocarburos gaseosos elevados presentes en una proporción de  $x\%$ , el contenido equivalente de metano y  $= x H_x/H_y$  en la que  $H_x$  es el valor calorífico de la fracción mencionada, y  $H_y$  es el valor calorífico del metano. Los valores de  $x$  y para cada fracción y el contenido de metano, se suman a continuación. Las velocidades espaciales se expresan para hidrocarburos normalmente líquidos, como velocidades espaciales líquidas horarias o sea, en volúmenes de hidrocarburo líquido por volumen de catalizador por hora. Para hidrocarburos normalmente gaseosos, la velocidad espacial se expresa análogamente, pero el volumen líquido expresado es el de un peso equivalente de una nafta de petróleo de peso molecular medio = 100.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Con objeto de obtener las elevadas cantidades de equivalente de metano para producir un gas que necesite una modificación muy pequeña o nula para convertirse en las de población, es necesario, en
- 30.

290972



el proceso antes indicado, utilizar una temperatura relativamente baja, por ejemplo del orden de 575 a 650°C; y para evitar una no conversión apreciable - del hidrocarburo introducido, es preciso utilizar -

5. velocidades espaciales bastante pequeñas, por ejemplo inferiores a 1 aproximadamente, y a menudo inferiores a 0,5 volúmenes de líquido introducido, por volumen de catalizador por hora.

Un objeto de este invento es el facilitar

10. la producción de gases que contengan las mayores - proporciones de metano, a velocidades espaciales - más elevadas en el aparato principal de reforma, - sin no conversión prácticamente apreciable de la - alimentación de hidrocarburo, convirtiendo así mayo

15. res proporciones de material de partida, para un - tamaño dado de aparato principal de modificación o reforma.

Consiguientemente, este invento consiste

20. en un procedimiento continuo de transformar, mediante vapor, un hidrocarburo líquido o gaseoso que tenga por lo menos dos átomos de carbono en la molécula y un punto de ebullición inferior a 350°C. y de un punto de ebullición del orden de 30 a 220°C, a la presión atmosférica, mediante vapor, en una pri

25. mera etapa de reforma, sobre un catalizador de transformación en vapor a una temperatura de por lo me - nos 650°C. y con preferencia de 680°C como mínimo, utilizando una velocidad espacial de como mínimo 0,5 volumen/volumen/hora y con preferencia como mínimo

30. de 1 volumen/volumen/hora, y luego en una etapa se -



290972

- cundaria de reforma sobre un catalizador que puede - ser igual o distinto del catalizador de reforma en vapor citado, a una presión de por lo menos 7 kg/cm<sup>2</sup> manométrica y una temperatura del orden de 450°C. a
5. 750°C, con preferencia del orden de 500°C a 680°C. - en condiciones de relación de vapor, temperatura y presión, elegidas, teniendo en cuenta otras variables tales como dimensiones de la instalación y velocidad espacial, de tal modo que el equivalente de metano contenido en el gas producto sea, como mínimo -
  10. del 20 % y, con preferencia, de 25 % por lo menos, en volumen; las velocidades espaciales en las etapas principal y secundaria de reforma o transformación y las dimensiones del aparato secundario de reforma, -
  15. son tales que los hidrocarburos (no-metano) que penetran en el aparato secundario se transforman en el mismo en la proporción de, por lo menos el 95 % en - volumen del total de hidrocarburo introducido.

- En general, el contenido de equivalente de
20. metano de los gases salientes del primer aparato de reforma, será relativamente bajo y, convenientemente, puede hallarse presente algo de hidrocarburo introducido y sin reformar, a condición de que en las condiciones de empleo del segundo aparato de transforma -
  25. ción, se convierta prácticamente por completo, o sea no quede más del 5 % sin convertir, sobre la base de la cantidad inicial de producto alimentado.

- Cuando se utiliza una introducción de li -
30. quido normal, por ejemplo un producto ligero de ne - tróleo de destilación directa, se prefiere disponer



290572

- las condiciones en el segundo aparato de reforma de tal modo que por lo menos el 99 % en volumen y, más preferentemente como mínimo el 99,8 % en volumen del mismo, se convierta, ya que en otras condiciones el producto alimentado y no convertido se condensa de los gases producto y aunque puede volverse a introducir, se prefiere normalmente evitarlo. En el caso de alimentaciones normales gaseosas, tales como gases de petróleo licuados, puede hallarse presente hasta el 5 % de material sin convertir, útilmente, en el producto, ya que de este modo aumenta el valor calorífico, pero debe evitarse la no conversión apreciable, o sea más del 5 % de no conversión. En algunas circunstancias, sin embargo, puede ser conveniente admitir hasta el 5 % de no conversión, por ejemplo cuando los hidrocarburos introducidos contienen aromáticos, como ocurre en los productos de petróleo ligero de destilación directa; los aromáticos se transforman con menor facilidad, y se comprueba que el material sin convertir contiene una elevada proporción de aromáticos proporcionando así un subproducto útil. Normalmente, sin embargo, cuanto menor sea la no conversión permitida, tanto mejor.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25.                   Por "no conversión" se indica que el material de hidrocarburos de partida, si es normalmente líquido, aparece como un hidrocarburo normalmente líquido en los gases del producto, las proporciones de los componentes en el mismo pueden haber cambiado pero siempre que sea todavía normalmente líquido, se
- 30.



290972

considera que no se ha convertido. En el caso de hi  
drocarburos normalmente gaseosos, debe aplicarse -  
el significado estricto; así, si se transforma butan  
o y en los gases producto aparece el 5 % de butano  
5. la no conversión es del 5 %, independientemente de  
la cantidad de etano o propano obtenido del butano.

En general, el equivalente de metano con-  
tenido, aumenta con la disminución en la relación -  
de vapor, con el descenso en la temperatura y con  
10. el aumento de presión. (Excepto cuando se indique -  
lo contrario, la relación de vapor aquí definida,  
es la relación molar de vapor total usado por átomo  
de carbono en la alimentación total de hidrocarburo  
utilizado; así, excepto en el caso a continuación -  
15. indicado en el que el gas del reformador secundario  
vuelve a hacerse circular, esta relación de vapor, -  
junto con la temperatura y la presión, regula la -  
proporción de metano del gas producto). Se prefiere  
por tanto emplear temperaturas en el aparato secun-  
20. dario de transformación, del orden de 500 a 680°C.  
y, más preferiblemente, del orden de 550 a 675°C. -  
presiones preferentemente de 10,5 kg/cm<sup>2</sup>, manomètri-  
cas, y más preferiblemente, obtener elevados conte-  
nidos de equivalente de metano del orden de 17,5 a  
25. 42 kg/cm<sup>2</sup>. y relaciones de vapor con preferencia -  
del orden de 1,3 a 4, más preferentemente del orden  
de 1,5 a 3,5. Se comprenderà que la temperatura pre-  
ferida variará con la presión y la relación de va-  
por empleadas. Así, para obtener un gas que contenga  
30. ga de 30 a 35 % de metano, empleando una relación -

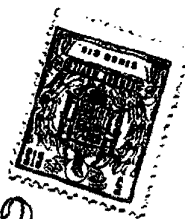


290972

de vapor de 2,5 y una presión manométrica de 31,5 kg/cm<sup>2</sup>, la temperatura corrientemente será del orden de 650 a 675°C.

Si el primer aparato reformador se hace

5. trabajar en condiciones tales que no se deje de convertir en el mismo más del 5 % del producto introducido, la velocidad espacial sobre el catalizador en el segundo aparato de reforma, se limita solamente por consideraciones prácticas. Sin embargo
10. si pasan cantidades apreciables de material sin reformar (o se añade nuevo hidrocarburo como se indica más adelante) la velocidad espacial en el segundo aparato reformador, sobre la base de producto no convertido en volúmenes de introducción líquida
15. sin convertir, por volumen del catalizador del reformador secundario por hora, es con preferencia, a 680°C, no superior a 1,05 volumen/volumen/hora para el empleo de los materiales de partida menos reactivos (tales como los que contienen cantidades apreciables de aromáticos y/o los de punto de ebullición elevado) o 1,3 volumen/volumen/hora con alimentaciones más reactivas tales como materiales ligeros de petróleo de destilación directa, que contengan una baja proporción de aromáticos, y gases de petróleo licuados. A 650°C. la velocidad espacial en los mismos es, con preferencia, no superior a 0,75 volumen/volumen/hora, o 1 volumen/volumen/hora o hasta 0,5 volumen/volumen/hora, respectivamente (estas relaciones son lineales) con velocidades espaciales correspondientes a temperaturas
- 30.



290572

- inferiores e intermedias. La velocidad espacial más elevada que puede permitirse en la segunda etapa, depende no solo de la reactividad del hidrocarburo introducido, sino también de la actividad del catalizador y del tamaño y forma de las partículas de éste. Las cifras mencionadas se refieren a un catalizador tal como el empleado en el ejemplo 1, utilizando "partículas" de catalizador relativamente pequeñas, por ejemplo gránulos de 5 a 8 mm. de diámetro.
- 5.
- 10.
- 15.
- del tipo menos reactivo y, por tanto, en este caso, puede ser apropiada la menor de las dos cifras para las velocidades espaciales máximas o una cifra intermedia.

- El contenido de equivalente de metano tiende a aumentar a medida que desciende la velocidad espacial y se aproxima el equilibrio. La proporción de hidrocarburo introducido y no convertido para cada grupo de condiciones, asciende rápidamente por debajo de una temperatura dependiente de la velocidad espacial, de la actividad del catalizador y de la reactividad del producto introducido; a medida que la velocidad espacial aumenta, esta temperatura asciende.
- 20.
- 25.

- Para la primera etapa de reforma, se prefiere que la relación de vapor sea del orden antes
- 30.



290972

- citado y es más preferible el orden de 1,8 a 3. A continuación se indican ordenes más preferidos para usarse con los catalizadores mencionados en esta memoria cuando se utilizan en cualquier etapa. En la
5. primera etapa de reforma, la relación de vapor con preferencia, no ha de ser demasiado bajo, o puede dar lugar a la formación de carbono. La propensión para la formación de carbono, depende también de la temperatura y para el catalizador citado en
10. el ejemplo 1, es un máximo a 700°C-800°C aproximadamente (a unos 700°C y 0,07 kg/cm<sup>2</sup> de presión manométrica, y alrededor de 800°C, a 42,0 kg/cm<sup>2</sup> de presión manométrica). A estos máximos, la relación de vapor inferior posible, es de 1,3 aproximadamente
15. pero dado que en la práctica, existen fluctuaciones en las condiciones de circulación de los distintos gases introducidos, la relación de vapor se elige normalmente para ser superior a esta relación reducida al máximo.
20. El catalizador preferido para usarse en el procedimiento de este invento, es un catalizador de níquel-sobre-refractario que contenga un metal alcalino térreo, por ejemplo en forma de un compuesto que se convierta en óxido al calentar y/o que
25. sea alcalino en solución acuosa, por ejemplo un óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato, sal de un ácido orgánico o aluminato, en una cantidad de, como mínimo, 0,5 % calculada con respecto al peso equivalente de K<sub>2</sub>O por ejemplo, preferentemente
30. una cantidad de, como mínimo, 1,8 % en peso si el



290972

- refractario contiene 5 % de sílice y como mínimo -  
3,6 %, si contiene 10 % de este producto o una can-  
tidad correspondiente calculada de acuerdo con una  
relación lineal entre estas variables para otros -  
5. contenidos de sílice, de acuerdo con las solitu-  
des de patente británicas núms. 20.652/60, 8.156/62  
y 18.187/62. Utilizando estos catalizadores en sus  
formas preferidas, pueden usarse relaciones de va-  
por inferiores, del orden de 1,3 a 2,5 sin depósito  
10. indebido de carbono y, con dichos catalizadores la  
producción óptima de metano es a 550-650°C, una re-  
lación de vapor de 1,3-2 y una presión manométrica  
de 17,5 a 42,5 kg/cm<sup>2</sup>.

Otros catalizadores de uso posible son:

15. (a) catalizadores níquel-sobre-refractario que con-  
tienen menos del 5 % y con preferencia no más del  
2 % de sílice, de acuerdo con la patente británica  
nº 916.216, con preferencia utilizando las relacio-  
nes de vapor más elevadas, o sea de 2,5 a 5,5 y con  
20. mayor preferencia de 3 a 4. Preferiblemente, este -  
catalizador contiene como mínimo 0,5 % de compuesto  
de metal alcalino convertible en óxido por calenta-  
miento y/o que sea alcalino en solución acuosa, cal-  
culado como equivalente de K<sub>2</sub>O y una relación de va-  
25. por es, por ejemplo de 2 a 5.

(b) rhodio-sobre-refractario, con prefe-  
rencia utilizando una relación de vapor del orden -  
de 2 a 4, de acuerdo con la solicitud de Patente -  
Británica nº 32.490/61;

30. (c) platino, paladio, rhenio, osmio o -



290972

iridio-sobre-refractario, con preferencia utilizando una relación de vapor del orden de 2 a 4, de acuerdo con las solicitudes de Patente Britànica - nùms. 39.607/61 y 19.097/62; y

5. (d) de acuerdo con la solicitud de Patente Britànica 26.997/62, níquel/metal del grupo del platino-sobre-refractario, conteniendo con preferencia un metal alcalino o alcalino tèrreo como antes se ha descrito, para el catalizador preferido; con-
10. teniendo el mencionado catalizador, con preferencia de 0,01 a 0,5 % (màs preferiblemente de 0,02 % a 0,1 %) peso/peso del metal del grupo del platino y usando con preferencia una relación de vapor del orden de 1,5 a 3,5.
15. El refractario puede ser, por ejemplo, magnesia y alùmina y/o silicato de aluminio (por ejemplo caolin) y/o un material aglomerante hidràulico tal como un cemento aluminoso.
20. En general, los catalizadores anteriores acusan resistencia a la formaciòn de carbono, y su empleo se prefiere especialmente en la primera etapa de reforma o transformaciòn. Si la cantidad de hidrocarburo alimentado se ha convertido pràctica -
25. mente por completo en el primer aparato de reforma el catalizador del reformador secundario no necesita tener una resistencia tan elevada a la formaciòn de carbono y pueden usarse catalizadores de níquel-sobre-refractario, conocidos en la tècnica. Sin embargo, si ha de permitirse que el producto no con-
30. vertido llegue al segundo aparato de reforma, se



290972

prefiere utilizar en el uno de los catalizadores anteriores dotado de una reducida tendencia a la formación de carbono.

- Las "partículas" de catalizador pueden tener cualquiera de las formas comunes, por ejemplo -
5. anillos o gránulos. Se prefiere de todos modos que cada "partícula" tenga una relación de extensión superficial a volumen, equivalente a la de un gránulo en forma de cilindro recto de longitud y diámetro -
10. del orden de 3 a 12 mm y, con preferencia, del orden de 4 a 9 mm, especialmente en la segunda etapa de reforma. Utilizando estos gránulos u otras "partículas" conformadas de superficie equivalente, la actividad y la duración del catalizador aumenta y pueden usarse durante periodos prolongados, velocidades espaciales superiores.
- 15.

- El hidrocarburo introducido, puede contener cantidades apreciables de componentes insaturados especialmente si se trata de un producto normalmente gaseoso, pero dado que la presencia de materiales insaturados tiende a aumentar la formación de carbono, se prefiere utilizar productos de partida que tengan solo el 25 % y con preferencia menos del 15 % de los mismos. Se prefiere que el hidrocarburo
20. introducido no contenga más de 10 partes por millón (en peso) de azufre. Más preferentemente, dado que la especificación para el gas de poblaciones exige corrientemente menos de 1,5 partes por millón (en volumen) de H<sub>2</sub>S conteniendo el material introducido
25. menos de 5 partes por millón (en peso) de azufre.
- 30.



290972

- En el caso de emplear hidrocarburos de -  
partida insaturados, la formación de carbono puede  
disminuirse elevando rápidamente los gases reacti -  
vos a la temperatura deseada de reforma, con objeto  
5. de evitar la destilación pirogenada a baja tempera-  
tura de los componentes olefinicos. Para ello, es  
conveniente utilizar una relación de vapor relativa  
mente baja, por ejemplo 3 o menos, con objeto de -  
evitar la lenta calefacción, que tiende a presentar  
10. se si se hallan presentes mayores cantidades de va-  
por.

- Dado que la reacción en el segundo aparato  
de reforma es, en general, una reacción exotèrmi-  
ca, es conveniente eliminar calor de la misma ha -  
15. ciendo pasar un refrigerante a través de la capa de  
catalizador y fuera de contacto con él (por ejemplo  
a través de tuberías o conducciones de refrigeran -  
tes) y el calor obtenido puede utilizarse para ca -  
lentar los gases de alimentación al primer aparato  
20. de reforma y/o producir y/o recalentar vapor para -  
el proceso.

- El primer reformador, puede recibir calor  
para la reacción endotèrmica del mismo, por métodos  
análogos de intercambio tèrmico. Una ventaja de ès-  
25. to es que el aparato secundario de reforma es gene-  
ralmente de construcción más sencilla que el refor-  
mador principal.

- En un método variante de aplicación del  
procedimiento, empleando refrigeración, existe una  
30. etapa de enfriamiento entre las etapas primera y se



290972

gunda de reforma, de tal modo que el gas que pene -  
tra en el reformador secundario està a una tempera -  
tura de 450 a 695°C, y la reacciòn exotèrmica que -  
se realiza en el reformador secundario, que no se  
5. halla dotado de medios internos de refrigeraciòn, -  
no eleva esta temperatura por encima de 700°C; la  
pèrdida natural de calor del reformador secundario,  
y el calor que eleva la temperatura de los gases en  
dicho reformador, se equilibran por la exotermici -  
10. dad de la reacciòn.

Se prefiere enfriar previamente los gases  
que penetran en el reformador secundario, a unos -  
500-650°C. La presiòn y la relaciòn de vapor se ajus -  
tan para proporcionar gas que tenga las caracteris -  
15. ticas deseadas como se ha indicado.

El catalizador usado en las dos etapas de  
reforma, puede ser cualquiera de los antes citados;  
sin embargo, se prefiere que tengan un bajo conteni -  
do de azufre, y puede obtenerse activando un catali -  
20. zador, que contenga màs azufre del deseable, a 750°C  
C. o màs (por ejemplo 800°C) con hidrògeno y, pre -  
feriblemente, tambièn vapor. Este es especialmente  
el caso del catalizador para el segundo aparato de  
reforma que funciona en su extremo de entrada a tem -  
25. peraturas relativamente bajas. Otra condiciòn prefe -  
rida es que el catalizador de níquel para elevar su  
actividad para usarse en el reformador secundario, a  
estas temperaturas relativamente bajas, contiene -  
una cantidad superior de níquel; o sea en lugar del  
30. 15 a 20 %, y 25 a 35 %, por ejemplo, contenga, con



290972

preferencia alrededor de 30 %.

- Se conocen muchos medios para realizar la etapa de prerecuperación. Puede usarse un cambiador de calor y el calor extraído puede utilizarse luego para obtener vapor para el procedimiento, o para calentar los gases de alimentación que penetran en el primer aparato de reforma, o para otros fines. Una variante, que se prefiere, consiste en volver a introducir el gas producto en el reformador secundario después de haber condensado el vapor de dicho gas producto, y después de enfriarlo; esto tiene el efecto de que la relación de vapor total en la etapa del reformador secundario, se reduce, y la cantidad de metano obtenido para una temperatura y una presión determinadas, aumentan desde luego. Al mismo tiempo, la relación de vapor en la etapa primaria de reforma, puede mantenerse suficientemente elevada para evitar la formación de carbono, por ejemplo, puede conservarse de 2,5 a 3,5 sin limitar el contenido de metano del gas producto final.
5. Se conocen muchos medios para realizar la etapa de prerecuperación. Puede usarse un cambiador de calor y el calor extraído puede utilizarse luego para obtener vapor para el procedimiento, o para calentar los gases de alimentación que penetran en el primer aparato de reforma, o para otros fines. Una variante, que se prefiere, consiste en volver a introducir el gas producto en el reformador secundario después de haber condensado el vapor de dicho gas producto, y después de enfriarlo; esto tiene el efecto de que la relación de vapor total en la etapa del reformador secundario, se reduce, y la cantidad de metano obtenido para una temperatura y una presión determinadas, aumentan desde luego. Al mismo tiempo, la relación de vapor en la etapa primaria de reforma, puede mantenerse suficientemente elevada para evitar la formación de carbono, por ejemplo, puede conservarse de 2,5 a 3,5 sin limitar el contenido de metano del gas producto final.
10. Se conocen muchos medios para realizar la etapa de prerecuperación. Puede usarse un cambiador de calor y el calor extraído puede utilizarse luego para obtener vapor para el procedimiento, o para calentar los gases de alimentación que penetran en el primer aparato de reforma, o para otros fines. Una variante, que se prefiere, consiste en volver a introducir el gas producto en el reformador secundario después de haber condensado el vapor de dicho gas producto, y después de enfriarlo; esto tiene el efecto de que la relación de vapor total en la etapa del reformador secundario, se reduce, y la cantidad de metano obtenido para una temperatura y una presión determinadas, aumentan desde luego. Al mismo tiempo, la relación de vapor en la etapa primaria de reforma, puede mantenerse suficientemente elevada para evitar la formación de carbono, por ejemplo, puede conservarse de 2,5 a 3,5 sin limitar el contenido de metano del gas producto final.
15. Se conocen muchos medios para realizar la etapa de prerecuperación. Puede usarse un cambiador de calor y el calor extraído puede utilizarse luego para obtener vapor para el procedimiento, o para calentar los gases de alimentación que penetran en el primer aparato de reforma, o para otros fines. Una variante, que se prefiere, consiste en volver a introducir el gas producto en el reformador secundario después de haber condensado el vapor de dicho gas producto, y después de enfriarlo; esto tiene el efecto de que la relación de vapor total en la etapa del reformador secundario, se reduce, y la cantidad de metano obtenido para una temperatura y una presión determinadas, aumentan desde luego. Al mismo tiempo, la relación de vapor en la etapa primaria de reforma, puede mantenerse suficientemente elevada para evitar la formación de carbono, por ejemplo, puede conservarse de 2,5 a 3,5 sin limitar el contenido de metano del gas producto final.
20. Se conocen muchos medios para realizar la etapa de prerecuperación. Puede usarse un cambiador de calor y el calor extraído puede utilizarse luego para obtener vapor para el procedimiento, o para calentar los gases de alimentación que penetran en el primer aparato de reforma, o para otros fines. Una variante, que se prefiere, consiste en volver a introducir el gas producto en el reformador secundario después de haber condensado el vapor de dicho gas producto, y después de enfriarlo; esto tiene el efecto de que la relación de vapor total en la etapa del reformador secundario, se reduce, y la cantidad de metano obtenido para una temperatura y una presión determinadas, aumentan desde luego. Al mismo tiempo, la relación de vapor en la etapa primaria de reforma, puede mantenerse suficientemente elevada para evitar la formación de carbono, por ejemplo, puede conservarse de 2,5 a 3,5 sin limitar el contenido de metano del gas producto final.

- Como ejemplo, la relación de vapor en la etapa de reforma primaria, puede ser de 2,5 a 4, y el grado de recirculación y condensación de vapor, del gas producto, puede ser tal que la relación de vapor en el reformador secundario, se reduzca a una relación del orden de 1,2-2,5.
25. Como ejemplo, la relación de vapor en la etapa de reforma primaria, puede ser de 2,5 a 4, y el grado de recirculación y condensación de vapor, del gas producto, puede ser tal que la relación de vapor en el reformador secundario, se reduzca a una relación del orden de 1,2-2,5.

- Otro desarrollo de lo anterior consiste en dividir el reformador secundario en secciones, en cada una de las cuales se introduce el gas de recirculación, asegurando así que los gases que pene-
30. Otro desarrollo de lo anterior consiste en dividir el reformador secundario en secciones, en cada una de las cuales se introduce el gas de recirculación, asegurando así que los gases que pene-



200972

tran en el reformador secundario se enfrían a la temperatura deseada, y permitiendo el ulterior enfriamiento a lo largo del reformador secundario para retirar el calor exotérmico de reacción y mantener la temperatura de dicho reformador secundario dentro de una zona de temperatura más estrechamente definida de la que es posible sino se disponen medios de refrigeración en el reformador secundario.

En otro método variante de aplicación de este procedimiento, se aprovecha la endotermicidad de la reacción vapor-hidrocarburo con objeto de arrastrar por lo menos parte del calor desprendido en la reacción exotérmica de reformación secundaria. Así, el primer reformador puede hacerse funcionar en condiciones tales que, como ya se ha dicho, el hidrocarburo sin convertir se halle presente en sus gases producto; con preferencia, sin embargo, los gases producto del reformador primario, junto con nuevo hidrocarburo (añadido) se introducen en el reformador secundario. Convenientemente puede dejarse que algo de hidrocarburo pase, sin convertir, a través del reformador primario y añadiendo nuevo hidrocarburo al reformador secundario, para fines de control.

Consiguientemente, este invento proporciona en esta nueva alternativa, un proceso continuo para reformar mediante vapor un hidrocarburo líquido gaseoso que contenga por lo menos 2 átomos de carbono en la molécula y sea de un punto de ebullición inferior a 350°C, con preferencia del orden de 30 a



290972

- a 220°C a la presión atmosférica, con vapor, introduciéndose parte del hidrocarburo a un reformador primario sobre catalizador de reforma con vapor a una temperatura de, como mínimo 650°C y con preferencia
5. de 680°C por lo menos, utilizando una velocidad espacial de 0,5 volumen/volumen/hora como mínimo y con preferencia de 1 volumen/volumen/hora por lo menos - introduciéndose a continuación los gases producto - junto con nuevo hidrocarburo en un reformador secundario sobre un catalizador de reforma con vapor, que
  10. puede ser igual o diferente del usado en el primer reformador, a una presión manométrica de 7 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura del orden de 450 a 680°C, con preferencia del orden de 500 a 650°C en condiciones de
  15. relación de vapor, temperatura y presión, elegidas - teniendo en cuenta otras variables tales como dimensiones de la instalación y velocidad espacial, de - tal modo que el contenido de equivalente de metano - del gas producto es como mínimo de 20 % y con preferencia de 25 % en volumen por lo menos; las velocidades
  20. espaciales en las etapas primera y segunda de reforma, y las dimensiones del reformador secundario - son tales que el hidrocarburo que penetra en este reformador, se transforma en el mismo en la proporción
  25. de, por lo menos 95 % en volumen del hidrocarburo total introducido.

El nuevo hidrocarburo introducido en el reformador secundario, es con preferencia un hidrocarburo líquido o gaseoso como se definió para usarse -

30. en la etapa primaria de reforma, y puede ser igual o



290972

distinto a dicho hidrocarburo.

La velocidad espacial del hidrocarburo no convertido que se introduce en el reformador secundario, se rige por las consideraciones de temperatura y reactividad antes indicadas.

5.

Es conveniente permitir que escape hidrocarburo suficiente de la conversión del reformador primario y/o añadir nuevo hidrocarburo suficiente a los gases del reformador primario, para arrastrar -

10.

prácticamente todo exceso de calor desarrollado por las reacciones exotérmicas que se realiza en el segundo aparato de reforma. Por esto se indica que, -

15.

teniendo en consideración las pérdidas naturales de calor en la instalación utilizada, la temperatura - del reformador secundario se reduce a la práctica - mente deseada, por el método de dejar que las reacciones endotérmicas se realicen en este reformador, y arrastren el exceso de calor de reacción, con pre

20.

ferencia a la utilización de medidas adecuadas para enfriar el reformador. Así, en los ejemplos 3 y 4 - siguientes, la temperatura de salida de la capa secundaria se regula por la cantidad de destilado ligero añadida a los gases producto primario.

25.

En tal caso, un aparato muy sencillo para la reforma mediante vapor puede utilizarse para la etapa secundaria, dotado de medios, o sin ellos, para la alimentación o retirada de calor, consiguiéndose así notables economías en la instalación. Si se desea, sin embargo, el reformador secundario pue

30.

de hacerse funcionar para producir un exceso de ca-



290972

- lor, o puede precisar un suministro de calor al mismo, según la cantidad de hidrocarburo primario sin convertir y/o de introducción ulterior utilizada, y aún en este caso, el reformador secundario puede ser
5. de construcción más sencilla y económica que el reformador primario. Es generalmente necesario utilizar un horno de galera como reformador primario, por la transmisión de calor precisa para sostener la reacción endotérmica. El grado de transmisión de calor en el reformador secundario, si ha de transmitirse calor, es mucho menor y, por lo tanto, puede utilizarse un equipo más sencillo y más económico, tal como un sencillo recipiente lleno de catalizador y dotado si es preciso, de tubos de refrigerante. Una
  10. instalación de acuerdo con este invento permite una utilización más completa de la instalación costosa de reforma primaria, con respecto al caso en que no se utiliza reformador secundario.

- El procedimiento de acuerdo con este invento, es útil en la fabricación de gas a utilizar como combustible, como componente sustancial de gas de población o, en determinados casos, como gas de población directamente. Así, el gas producto puede enriquecerse con metano, por ejemplo suministrado como
20. tal o como gas natural licuado o como otros gases hidro-carburados para elevar el valor calorífico al valor deseado, por ejemplo 3560 - 5340 K Cal/m<sup>3</sup> (el gas de población en el Reino Unido es generalmente del orden de 3782 a 4450 K Cal/m<sup>3</sup>. Este enriquecimiento puede seguir a una etapa de conversión en el
  - 25.
  - 30.



290972

- que el monóxido de carbono se convierte por reacción con vapor en  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  por ejemplo con un catalizador de óxido de hierro, y el primero se lava o purifica de acuerdo con la práctica común. Esta etapa de conversión y separación de  $\text{CO}_2$  puede en algunos casos ser suficiente para elevar la potencia calorífica al nivel deseado y, si el contenido de equivalente de metano es tan elevado como 25 a 30 %, puede ser necesario, solamente, separar algo o todo el  $\text{CO}_2$  del gas producto. Finalmente si el contenido de equivalente de metano es superior al 30 %, puede ser posible utilizar el gas como componente principal de un gas de población con una modificación muy pequeña o nula y trabajando en las condiciones óptimas de temperatura, presión y relación de vapor se obtiene un gas de esta naturaleza. Así, una alimentación de hidrocarburo, en las condiciones óptimas, y con una modificación muy pequeña o nula, puede convertirse en un gas para población, continuamente y con una eficiencia térmica aceptable, sin necesidad de purificación ulterior, por ejemplo para separar el hidrocarburo introducido y no convertido.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

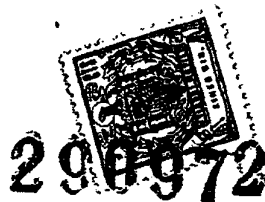
- Para convertir o modificar el gas producto en forma de gas para población, para ajustar la potencia calorífica, la velocidad de la llama y la densidad del gas a los valores prescritos para un gas de población, puede añadirse etileno o hidrógeno para aumentar la velocidad de llama, o más preferiblemente, separar dióxido de carbono para aumentar dicha velocidad; puede añadirse hidrógeno y/o separar-
- 25.
  - 30.



290972

- se  $\text{CO}_2$  para ajustar la densidad (o índice de Wobbe) y el valor calorífico. Este puede también aumentarse añadiendo metano u otro hidrocarburo gaseoso, o inyectando un hidrocarburo líquido en los gases producto calientes, para carburarlos.
- 5.

- Se prefiere obtener un gas que contenga -
- 5 % de monóxido de carbono o menos y en general, dicho gas puede obtenerse trabajando por debajo de la temperatura que de lugar a una proporción de equilibrio del 5 % de monóxido de carbono en los gases producto a la presión y la relación de gas que se utilicen. Estas temperaturas para distintas presiones y relaciones de vapor, figuran en la tabla 6. que sigue a los Ejemplos. El grado en que la temperatura elegida está por debajo de esta temperatura de equilibrio, depende de lo aproximado que el contenido de CO esté del equilibrio en las condiciones utilizadas y debe tenerse en cuenta esto. Como puede verse en la tabla, es generalmente conveniente -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- utilizar temperaturas del reformador secundario adecuadamente elegidas, del orden de 500 a 675°C, relaciones de vapor de 1,5 a 3,5, y presiones manométricas del orden de 12,60 a 42 kg/cm<sup>2</sup>. Combinando esto con la conveniencia de obtener las cantidades más elevadas de metano a velocidades espaciales deseadas para producir un gas utilizable o fácilmente convertible en gas para población sin necesidad de llevar a cabo un alto grado de control de las condiciones de alimentación de los gases a la instalación, se prefiere además que la relación de vapor -



estè comprendida entre 1,8 y 3, la temperatura sea - de 550 a 675°C y la presión manométrica sea del ór - den de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup>.

- En los Ejemplos siguientes, la potencia ca -
5. lorífica, el peso específico, el Índice Wobbe y el factor de velocidad de llama se han calculado del - contenido de hidrocarburo saturado al estado de meta - no, y de los hidrocarburos insaturados, al estado de etileno. En la mayoría de los casos, el contenido de
10. equivalente de metano del gas producto es alrededor de 1 a 3 % superior al contenido total de hidrocarbu - ro (a causa de la presencia de etano, propano, buta - no, etc) y el valor calorífico real y el índice Wob - be será algo más elevado de lo indicado. En todos los
15. ejemplos la instalación comprendía un horno calenta - do con gas de forma tubular para el reformador prima - rio que contenía el catalizador en el tubo calentado seguido por un sencillo reformador tubular secunda - rio, en el que el tubo estaba bien aislado y podía -
20. calentarse eléctricamente para la puesta en marcha - solamente.

Ejemplo 1.

- Un producto ligero de petróleo de destila - ción directa de punto de ebullición entre 30 y 176°C
25. prácticamente exento de olefinas y acetilenos y con un contenido de azufre inferior a 5 partes por mi - llón y en el que por lo menos el 50 % destilaba a
30. 130°C o antes, se hizo pasar con vapor por una com - posición catalizadora preparada de acuerdo con la me - moria de la Solicitud de Patente Británica nº 18187/62



290972

que se había calentado a una temperatura del orden - de 600 a 800°C, para disminuir la solubilidad, y se había sometido a lixiviación para eliminar el compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, en las condiciones de reforma mediante vapor.

5. El catalizador se preparò de acuerdo con las normas generales indicadas en la Solicitud de Patente Britànica nº 20.652/60, Ejemplo 2, en la que se precipita carbonato de níquel de una solución de nítrato de níquel utilizando un exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , -  
10. agitando en el precipitado caolín y magnesia, lavando, secando a 410-420°C, moliendo, mezclando con "Ciment Fondu", granulando, impregnando con solución de potasa càustica y secando para obtener un catalizador de la composición  $\text{SiO}_2$ , 14,2 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25,2 %;  $\text{CaO}$  11 %;  $\text{MgO}$  13,5 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,2 %;  $\text{SO}_3$  0,3 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 %;  $\text{NiO}$  20,8 %;  $\text{K}_2\text{O}$  8,0 % y una pérdida por calcinación a 900° de 1,8 % correspondiente a 8,9 % de  $\text{K}_2\text{O}$  calculado con respecto a los pesos de los componentes, después de calcinar a 900°C. El catalizador se calentaba luego a 700°C. durante 8 horas. El catalizador presentaba la forma de anillos de 16,5 mm. de longitud, diámetro exterior 16,7 mm. y diámetro interior 6,6 mm.

25. El catalizador se utilizò en dos reformadores a la presión manométrica de 21 kg/cm<sup>2</sup> un reformador primario y otro secundario que contenía catalizador en una proporción de 2,4 veces el volumen del catalizador en el reformador primario. La etapa en el reformador primario se realizó a 750°C. con una velo

30.



290972

- idad espacial de 0,7 volumen/volumen/hora; el reformador secundario, se hizo trabajar a 0,29 volumen/volumen/hora sobre la base del material de partida inicial y a una velocidad espacial muy reducida sobre la base de los hidrocarburos no convertidos introducidos en él, que se hallaban presentes en cantidades muy pequeñas solamente. La temperatura y el análisis del gas para el reformador secundario figuran en la tabla 1; el producto del reformador primario contenía 60,9 % de  $H_2$ , 10 % de CO, 15,9 % de  $CO_2$  y 13,2 % de hidrocarburos saturados incluyendo alrededor de 13 % de metano. La relación de vapor era de 3.

- Los gases producidos en las operaciones 2 a 5 después del ajuste adecuado de la potencia calorífica, habrían satisfecho la Especificación Británica G3 para Grupos de Gas, y el gas producido en la operación 4a, o sea en el ensayo 4, del que se había retirado algo de  $CO_2$  por lavado o purificación, tenía todas las características para la especificación G4 referente a gas para población, de 4450 K cal/m<sup>3</sup>.



TABLA I

290972

| Ensayo nº | Temperatura de salida de la capa de catalizador del reformador secundario, °C.  | Análisis del gas % volumen/volumen/hora, en aparato de Orsat |     |                 |  | Potencia calorífica, K Cal/m <sup>3</sup> | Índice Wobbe | Factor Weaver de velocidad de llama |
|-----------|---|--|-----|-----------------|--|---|--------------|-------------------------------------|
|           |   | H <sub>2</sub>   | CO  | CO <sub>2</sub> | Hidrocarburos gaseosos saturados (principalmente metano) |   |              |                                     |
| 1         | 680   | 52.8   | 4.8 | 19.2            | 23.2   | 3684                                      | 819          | 38.9                                |
| 2         | 615   | 48.2   | 4.2 | 20.0            | 27.6   | 3925                                      | 850          | 35.1                                |
| 3         | 555   | 46.9   | 3.5 | 20.0            | 29.6   | 4049                                      | 850          | 34.0                                |
| 4         | 530   | 46.2   | 3.5 | 20.0            | 30.3   | 4090                                      | 855          | 31.1                                |
| 5         | 500   | 46.7   | 4.5 | 19.3            | 29.4   | 4049                                      | 854          | 34.1                                |
| 4a        | Producto del ensayo 4 después de retirar 8 % volumen/volumen de CO <sub>2</sub> | 50.3   | 3.8 | 13.0            | 32.9   | 4450                                      | 742          | 36.4                                |



290972

Ejemplo 2.

- Se repitió el ejemplo 1. con la diferencia principal de que se realizó una refrigeración apreciable entre las etapas. Las otras diferencias fueron que la presión manométrica fue de 31,5 kg/cm<sup>2</sup> la relación de vapor fue de 2, la velocidad espacial en ambas etapas fue de 0,5; y ambas capas catalizadoras fueron de 50 litros de un catalizador análogo al empleado en el ejemplo 1, pero en forma de gránulos de 8,7 mm. de longitud y de diámetro en el reformador primario y una longitud y un diámetro de 5,4 mm. en el reformador secundario. El producto del reformador primario, contenía 61,5 % de H<sub>2</sub>; 6,2 % de CO; 18,6 % de CO<sub>2</sub> y 13,5 % de CH<sub>4</sub> y 0,2 % de insaturados. La temperatura de salida del reformador secundario, el análisis del gas y la potencia calorífica, densidad específica, etc. figuran en la tabla 2. La refrigeración fue tal que los gases primarios de salida a 750°C. se enfriaron a una temperatura del orden de 640 a 700°C; se retiró por lavado o purificación del gas producto 5 % volumen/volumen de CO<sub>2</sub>, y los valores calculados para la potencia calorífica, densidad específica, índice Wobbe y factor de velocidad de llama tienen en cuenta estas condiciones. Los productos de los ensayos 3 a 10 satisfacen la norma G4 para grupos de gas y los ensayos 1 y 2 la norma G5 para grupo de gas después del ajuste adecuado de las condiciones caloríficas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



TABLA II.

290972

| En-<br>sa-<br>yo<br>no | Temperatu-<br>ras secun-<br>darias |             | Análisis del gas |     |                 |            | Insa-<br>tura-<br>dos | Potencia<br>calorifi-<br>ca calcu-<br>lada<br>K cal/m <sup>3</sup> | Densidad<br>especifi-<br>ca | Índice<br>Wobbe | Factor de<br>velocidad<br>de llama<br>Weaver |
|------------------------|------------------------------------|-------------|------------------|-----|-----------------|------------|-----------------------|--|-----------------------------|-----------------|--|
|                        | Entra-<br>da                       | Sali-<br>da | H <sub>2</sub>   | CO  | CO <sub>2</sub> | Sat<br>HC. |                       |  |                             |                 |  |
|                        |                                    |             |                  |     |                 |            |                       |  |                             |                 |  |
| 1                      |                                    | 672         | 47.6             | 7.8 | 17.0            | 27.6       | 0                     | 4227   | 0.467                       | 693             | 38.1   |
| 2                      |                                    | 674         | 48.4             | 6.4 | 16.8            | 28.4       | 0                     | 4245   | 0.478                       | 691             | 37.8   |
| 3                      |                                    | 662         | 44.4             | 6.2 | 17.4            | 31.6       | 0.4                   | 4486   | 0.481                       | 725             | 33.6   |
| 4                      |                                    | 660         | 45.8             | 5.8 | 17.6            | 30.6       | 0.2                   | 4405   | 0.479                       | 718             | 35.5   |
| 5                      |                                    | 650         | 40.0             | 6.6 | 18.4            | 34.8       | 0.2                   | 4646   | 0.514                       | 727             | 31.7   |
| 6                      | 642                                | 637         | 43.8             | 5.6 | 17.8            | 32.6       | 0.2                   | 4521   | 0.486                       | 728             | 34.0   |
| 7                      | 642                                | 632         | 42.2             | 5.6 | 17.8            | 34.2       | 0.2                   | 4628   | 0.494                       | 739             | 31.9   |
| 8                      | 642                                | 640         | 45.0             | 5.8 | 18.0            | 31.2       | 0                     | 4414   | 0.482                       | 715             | 34.9   |
| 9                      |                                    | 632         | 43.2             | 3.8 | 18.4            | 34.4       | 0.2                   | 4601   | 0.485                       | 742             | 33.1   |
| 10                     |                                    | 620         | 42.6             | 5.0 | 18.0            | 34.0       | 0.4                   | 4619   | 0.491                       | 725             | 32.9   |
| 11                     |                                    | 692         | 44.4             | 6.2 | 17.6            | 31.6       | 0.2                   | 4397   | 0.483                       | 718             | 34.5   |
| 12                     |                                    | 670         | 43.4             | 6.0 | 17.6            | 32.6       | 0.4                   | 4530   | 0.486                       | 728             | 33.9   |

Ejemplo 3.

En este ejemplo, un destilado ligero tal como se introdujo en el reformador primario, se inyectó en el gas producto del reformador primario, a razón de 5. 5 o 10 litros/hora (el ritmo de introducción en el reformador primario, fuè de 25 litros/hora). El catalizador era el mismo del ejemplo 2; la relación de vapor en el reformador primario era de 2,5 y la relación de



290972

vapor total era de 2,1 ò 1,8 como resultado de la inyección. La velocidad espacial en el reformador primario era de 0,5 y en el reformador secundario era de 0,6 ò 0,7. La presión manométrica era de 31,5 kg/cm<sup>2</sup>. y la temperatura de salida de la capa del reformador primario, era de 750°C. como anteriormente. Como en el ejemplo 2, se separò 5 % de CO<sub>2</sub> y los resultados figuran, como para el ejemplo 2, en la tabla III. El producto de los ensayos 1, 3, 5 y 6 satisface la norma G4 del Grupo Wobbe y el ensayo nº 2 satisface la norma G5 del mismo grupo y el ensayo nº 4 satisface la norma G3 de dicho grupo.

TABLA III

| Ensayo nº | Producto de baja densidad introducido en el secundario | Temperaturas secundarias |        | Análisis del Gas |     |                 |         | Insaturados. | Potencia calorífica calculada K cal/m <sup>3</sup> . | Densidad específica | Índice Wobbe | Factor de velocidad llama Weaver |
|-----------|--|--------------------------|--------|------------------|-----|-----------------|---------|--------------|--|---------------------|--------------|----------------------------------|
|           |  | Entrada                  | Salida | H <sub>2</sub>   | CO  | CO <sub>2</sub> | Sat HC. |              |  |                     |              |                                  |
| 1         | 4.8  | 584                      | 660    | 45.6             | 5.8 | 18.0            | 30.4    | 0.2          | 4392   | .48                 | 712          | 35.4                             |
| 2         | 5.1  | 588                      | 672    | 45.2             | 6.6 | 18.2            | 30.0    | 0            | 4334   | .486                | 699          | 35.3                             |
| 3         | 5.0  | 620                      | 667    | 43.8             | 6.6 | 17.8            | 31.6    | 0.2          | 4477   | .49                 | 718          | 34.3                             |
| 4         | 10.2   | 580                      | 644    | 40.4             | 7.2 | 16.0            | 36.0    | 0.4          | 4833   | .493                | 773          | 32.0                             |
| 5         | 10.2   | 604                      | 652    | 42.2             | 6.4 | 17.6            | 33.4    | 0.4          | 4619   | .496                | 736          | 33.1                             |
| 6         | 10.2   | 605                      | 658    | 42.0             | 6.8 | 17.4            | 33.4    | 0.4          | 4623   | .497                | 737          | 33.1                             |



Ejemplo 4.

290972

- En este ejemplo, un destilado ligero tal como se introdujo en el reformador primario, se inyectò en el gas producto del reformador primario, a razòn de 18 a 20 litros/hora, mientras que la proporciòn de introducciòn en el primario, era de 60 litros por hora, para dar una velocidad espacial - en el reformador primario de 1,2 volumen/volumen/hora, y en el reformador secundario de 1,6 volumen
5. /volumen/hora. La relaciòn de vapor en el reforma-  
10. dor primario era de 2,5 en los ensayos 1 a 4, y en el secundario, de 1,9 aproximadamente. En los ensa-  
15. yos 5 a 8, la relaciòn de vapor en el primario era de 2 y en el secundario, de 1,5. Por lo demàs, el  
Ejemplo se sometìò a las mismas condiciones de los Ejemplos 2 y 3. Como anteriormente se retirò el 5% en volumen de CO<sub>2</sub>, y los resultados figuran en la tabla IV como para los Ejemplos anteriores. Los productos en general satisfacen la norma G4 para  
20. grupos de gas.



290972

TABLA IV

| En-<br>sa-<br>yo<br>nº | Produc-<br>to de<br>baja -<br>densi-<br>dad in-<br>trodu-<br>cido -<br>en el<br>secun-<br>dario. | Temperatu-<br>ras secun-<br>darias |                  | Análisis del Gas |     |                 |            | Insa-<br>tura<br>dos | Poten-<br>cia ca-<br>lorifi-<br>ca cal-<br>culada<br>K cal/<br>m3. | Densi-<br>dad es-<br>pecifi-<br>ca. | Indice<br>Wobbe | Factor<br>de ve-<br>loci-<br>dad de<br>llama<br>Weaver |
|------------------------|--|------------------------------------|------------------|------------------|-----|-----------------|------------|----------------------|--|-------------------------------------|-----------------|--|
|                        |  | Entra-<br>da                       | Sa-<br>li-<br>da | H <sub>2</sub>   | CO  | CO <sub>2</sub> | Sat<br>HC. |                      |  |                                     |                 |  |
| 1                      | 18.2   | 620                                | 660              | 46.8             | 7.6 | 17.0            | 28.4       | 0.2                  | 4299   | 0.471                               | 703             | 36.9   |
| 2                      | 18.7   | 630                                | 662              | 47.0             | 7.4 | 16.8            | 28.4       | 0.4                  | 4325   | 0.468                               | 710             | 37.0   |
| 3                      | 19.1   | 630                                | 665              | 46.8             | 7.6 | 16.6            | 28.8       | 0.2                  | 4334   | 0.467                               | 712             | 36.9   |
| 4                      | 19.0   | 625                                | 665              | 47.2             | 7.4 | 17.0            | 28.4       | 0                    | 4272   | 0.467                               | 702             | 37.1   |
| 5                      | 20.0   | 662                                | 648              | 46.4             | 8.4 | 16.0            | 29.0       | 0.2                  | 4361   | 0.467                               | 717             | 36.8   |
| 6                      | 20.0   | 675                                | 655              | 46.4             | 8.8 | 16.0            | 28.6       | 0.2                  | 4343   | 0.468                               | 712             | 36.9   |
| 7                      | 20.1   | 680                                | 690              | 45.0             | 8.8 | 15.2            | 30.6       | 0.4                  | 4512   | 0.468                               | 741             | 35.8   |
| 8                      | 20.0   | 683                                | 696              | 44.6             | 9.0 | 14.6            | 31.4       | 0.4                  | 4575   | 0.465                               | 754             | 35.5   |

Ejemplo 5.

En este Ejemplo, no se inyectó destilado ligero entre las etapas, y el reformador primario se hizo traba-  
 jar con una temperatura de salida de la capa de 650°C.  
 5. en lugar de 750°C de los Ejemplos anteriores. La presión  
 manométrica era de 31,50 kg/cm<sup>2</sup>. El destilado ligero se  
 introdujo en el reformador primario a 50 litros/hora -



290972

(velocidad espacial = 1 volumen/volumen/hora) y se hicieron pasar alrededor de 2 litros/hora (4 %) del mismo a través de lo no reformado. Las relaciones de vapor primaria y secundaria, fueron de 2,5.

5. Los gases primarios entraban en el reformador secundario a 650-665°C y lo abandonaban a 620-630°C, no existiendo destilado sin reformar en el gas producto final. En ambos ensayos, se obtuvo un gas grupo G5 después de eliminar el 5 % de CO<sub>2</sub>. Los resultados figuran en la Tabla V.

TABLA V

| En-<br>sa-<br>yo<br>nº. | Temperatu-<br>ras secun-<br>darias |             | Análisis del Gas |     |                 |                               |                      | Potencia<br>calorifi-<br>ca calcu-<br>lada K<br>cal/m <sup>3</sup> . | Densi-<br>dad espe-<br>cifi-<br>ca | Indi-<br>ce<br>Wobbe | Fac-<br>tor<br>de ve-<br>loci-<br>dad -<br>de<br>llama<br>Weaver |
|-------------------------|------------------------------------|-------------|------------------|-----|-----------------|-------------------------------|----------------------|--|------------------------------------|----------------------|--|
|                         | Entra-<br>da                       | Sali-<br>da | H <sub>2</sub>   | CO  | CO <sub>2</sub> | Hidro-<br>carburo<br>saturado | Insa-<br>tura-<br>do |  |                                    |                      |  |
|                         |                                    |             |                  |     |                 |                               |                      |  |                                    |                      |  |
| 1                       | 650                                | 626         | 50               | 5.8 | 18.2            | 26.0                          | 0                    | 4067   | 0.458                              | 678                  | 39.0   |
| 2                       | 665                                | 625         | 51.2             | 5.0 | 18.4            | 25.4                          | 0                    | 4041   | 0.451                              | 676                  | 39.7   |



TABLA VI

290972

| P r e s i ò n<br>atmòsferas kg/cm <sup>2</sup> , m <u>a</u><br>nomètrica |       | Relaciòn<br>de<br>vapor | Temperatura de equi-<br>librio para 5 % de<br>CO; °C. |
|--|-------|-------------------------|---|
| 13.25  | 12.60 | 2.0                     | 615   |
| "  | "     | 2.0                     | 633   |
| "  | "     | 4.0                     | 647   |
| "  | "     | 5.0                     | 655   |
| 20   | 19.60 | 2.0                     | 635   |
| "  | "     | 2.5                     | 643   |
| "  | "     | 3.0                     | 649   |
| 25   | 24.64 | 2.0                     | 647   |
| "  | "     | 2.5                     | 652   |
| "  | "     | 3.0                     | 657   |
| 30   | 29.82 | 2.0                     | 652   |
| "  | "     | 2.5                     | 662   |
| "  | "     | 3.0                     | 668   |

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  
5. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle



290972

- en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fechas 22 de agosto y 28 de noviembre de 1.962
5. bajo los números 32289/62, 32290/62 y 45035/62 acogiendo, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
10. años, en España "Procedimiento continuo para reformar, mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos", caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- "Procedimiento continuo para reformar mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos",
15. que tengan, como mínimo, 2 átomos de carbono en la molécula, un punto de ebullición inferior a 350°C, caracterizado por tratarlos con vapor, en una primera etapa de reforma sobre un catalizador de reforma de vapores, a una temperatura de 650°C. como mínimo
20. utilizando una velocidad espacial de 0,5 volumen/volumen/hora, como mínimo, y luego en una etapa secundaria de reforma sobre un catalizador, a una presión manométrica de 7 kg/cm<sup>2</sup> como mínimo, y a una temperatura del orden de 450 a 750°C, en condiciones elegidas de relación de vapor, temperatura y
25. presión, teniendo en cuenta otras variables tales como las dimensiones de las instalaciones, y la velocidad espacial, de tal modo que el contenido equivalente de metano del gas producto es, como mínimo
30. del 20 % en volumen; las velocidades espaciales en



290972

- las etapas primera y segunda de reforma y las dimensiones del reformador secundario, son tales que el hidrocarburo no metano que penetra en el reformador secundario, se reforma en éste en la proporción del
5. 95 % en volumen, como mínimo, de la alimentación total de hidrocarburo.
- 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª caracterizado, porque las condiciones de relación de vapor, temperatura y presión, se eligen de tal modo
10. que el contenido equivalente de metano es por lo menos del 25 % en volumen.
- 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª ò 2ª, caracterizado porque se convierte por lo menos el 99 % en volumen del hidrocarburo total introducido.
15. 4ª.- Procedimiento según reivindicación 3ª caracterizado por convertirse por lo menos el 99,8 % en volumen del hidrocarburo total introducido.
- 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las
20. reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura en la primera etapa de reforma es de 680°C. como mínimo.
- 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las
25. reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la velocidad espacial en la primera etapa de reforma es como mínimo, de 1 volumen/volumen/hora.
- 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las
- reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de vapor es del orden de 1,3 a 4.
30. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las



290972

reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de vapor es del orden de 1,5 a 3,5.

5. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de vapor es del orden de 1,8 a 3.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura del reformador secundario es del orden de 500 a 680°C.

10. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura del reformador secundario es del orden de 550 a 675°C.

15. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura del reformador secundario es del orden de 550 a 650°C.

20. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión manométrica es, como mínimo de 10,5 kg/cm<sup>2</sup>.

25. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión manométrica es como mínimo del orden de 12,6 a 42 kg/cm<sup>2</sup>.

15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión manométrica es como mínimo del orden de 17,50 a 42 kg/cm<sup>2</sup>.

30. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de



290972

- las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de níquel-sobre-refractario que contiene un compuesto de metal alcalino y/o de un metal alcalino térreo añadido a los componentes de dicho catalizador durante su preparación, en forma de compuesto que se convierte en óxido al calentar y/o es alcalino en solución acuosa, en una proporción de 0,5 % como mínimo calculada como peso equivalente de óxido de potasio.
- 5.
10. 17ª.- Procedimiento según reivindicación 16ª, caracterizado porque la proporción de metal alcalino y/o alcalino térreo, calculada como peso equivalente de óxido de potasio es, por lo menos de 1,8 cuando el catalizador contiene 5 % de sílice, y de 3,6 % cuando contiene 10 % de ésta, con cantidades correspondientes calculadas de acuerdo con una relación lineal entre estas variables, para otros contenidos de sílice.
- 15.
- 18ª.- Procedimiento según reivindicaciones 16ª ò 17ª, caracterizado porque el compuesto de metal alcalino se añade en forma de óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato o sal de un ácido orgánico, de sodio o potasio.
- 20.
- 19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho catalizador es un catalizador de níquel/metal del grupo del platino/sobre refractario que contiene de 0,01 a 0,5 % en peso del metal del grupo del platino.
- 25.
- 20ª.- Procedimiento según cualquiera de -
- 30.



las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de níquel sobre refractario, que no contiene más del 5 % en peso de sílice.

5. 21ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de metal del grupo del platino-sobre-refractario.

10. 22ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de catalizador tienen, por lo menos en el reformador secundario, una relación de superficie a volumen equivalente a la de un gránulo en forma de cilindro recto cuya longitud y diámetro son del orden de 3 a 12 mm.

15. 23ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 22ª, caracterizado porque el hidrocarburo introducido contiene hasta el 25 % en peso de componentes insaturados.

20. 24ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 22ª, caracterizado el hidrocarburo introducido contiene hasta 15 % en peso de compuestos insaturados.

25. 25ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo es un hidrocarburo líquido que hierve a temperaturas del orden de 30 a 220°C.

30. 26ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo introducido es un producto líge



290972

ro de petróleo de destilación directa.

5. 27ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 23ª, caracterizado porque el hidrocarburo introducido es un gas de petróleo licuado.
10. 28ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo introducido contiene una cantidad apreciable de componentes insaturados, y los gases de reacción se elevan rápidamente a la temperatura de seada de reforma, con objeto de evitar la destilación pirogenada a baja temperatura, de los componentes olefinicos.
15. 29ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión, temperatura y relación de vapor usadas en la etapa de reforma son tales que el producto de dicha etapa contiene menos de 5 % de monóxido de carbono.
20. 30ª.- Procedimiento según reivindicación 29ª caracterizado, porque la presión manométrica es del orden de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup>, la temperatura en el reformador secundario es del orden de 550 a 675°C y la relación de vapor es del orden de 1,8 a 3.
25. 31ª.- Procedimiento continuo para reformar, mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos, especialmente procedimiento continuo para obtener un gas adecuado como gas de población o gas fácilmente convertible en gas de población, reformando mediante vapor un hidrocarburo líquido que hierva a temperaturas
- 30.



290972

- del orden de 30°C a 220°C, caracterizado por hacerse pasar dicho hidrocarburo, con vapor, a una relación de vapor de 1,8 a 3, sobre por lo menos uno de los catalizadores definidos en las reivindicaciones 16ª a 20ª, en un reformador primario a una temperatura de 680°C por lo menos y con una velocidad espacial de 1 volumen/volumen/hora como mínimo, y luego sobre un catalizador en un reformador secundario, a una temperatura del orden de 550 a 675°C, a una presión manométrica de 17,5 a 42 kg/cm<sup>2</sup>, escogiéndose estas variables teniendo en cuenta otras tales como dimensiones de la instalación y del catalizador, de tal modo que el contenido de equivalente de metano del gas producido es como mínimo el 25 % en volumen y la velocidad espacial en el reformador secundario es tal que la conversión del hidrocarburo introducido es como mínimo del 99,8 % en volumen.
- 5.
- 10.
- 15.

- 32ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por eliminarse calor del reformador secundario haciendo pasar un refrigerante a través de la cama de catalizador del mismo, fuera de contacto con dicho catalizador.
- 20.

- 33ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 31ª, caracterizado por dispo- nerse una etapa de refrigeración entre las etapas primaria y secundaria de reforma, de tal modo que el gas que penetra en el reformador secundario, se halle a una temperatura de 450 a 695°C y en condiciones tales que la reacción exotérmica que luego se desarrolla en el transformador secundario, que carece de -
- 25.
- 30.



290972

medios internos de refrigeración, no eleve su temperatura por encima de 700°C.

5. 34ª.- Procedimiento según reivindicación - 33ª, caracterizado porque los gases que penetran en el reformador secundario se enfrían previamente a - 500-650°C.

10. 35ª.- Procedimiento según reivindicaciones 33ª ó 34ª, caracterizado porque los gases que penetran en el reformador secundario se refrigeran previamente mezclando con ellos gas producto del reformador secundario enfriado y recirculación, del cual se ha condensado el vapor.

15. 36ª.- Procedimiento según reivindicación - 35ª, caracterizado porque la relación inicial de vapor y el grado de recirculación son tales que la relación vapor en la etapa de reformación primaria es de 2,5 a 4 y en la etapa de reformación secundaria - es del orden de 1,2 a 2.5.

20. 37ª.- Procedimiento según reivindicaciones 35ª ó 36ª, caracterizado porque el reformador secundario se divide en etapas a cada una de las cuales - se introduce el gas de recirculación.

25. 38ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por existir hidrocarburos no convertidos en los gases que abandonan el reformador primario y/o se añade nuevo hidrocarburo a los gases introducidos en el reformador secundario.

30. 39ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por dejarse

29097



escapar hidrocarburo suficiente de la conversión del primer reformador, y/o alimentarse en los gases del primer reformador nuevo hidrocarburo suficiente para absorber prácticamente el exceso de calor desarrollado por las reacciones exotérmicas desarrolladas en el segundo reformador.

5.

40ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender la etapa ulterior de aumentar la potencia calorífica del gas producto, por enriquecimiento con metano u otros hidrocarburos gaseosos o carburando el gas producto caliente, por inyección de un hidrocarburo líquido.

10.

41ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la etapa de reforma mediante vapor, el monóxido de carbono se convierte en dióxido de carbono por una etapa ulterior de conversión catalítica.

15.

42ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender una etapa ulterior de eliminación de dióxido de carbono.

20.

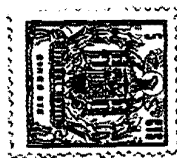
43ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la etapa de reforma mediante vapor, se añaden etileno o hidrógeno, o se retira  $CO_2$  para aumentar la velocidad de llama del gas producto, o para ajustar su densidad.

25.

44ª.- "Procedimiento continuo para reformar mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos" -

30.

290972



tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 AGO. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED

GONZALEZ ACEBO Y MODESTO  
S.A.