

1er CERTIFICADO DE ADICION



Ref: I.C.I. Case No.B.17225.

*Memoria Descriptiva* 307277  
*sobre*

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 290.972, concedida el 21 de octubre de 1963, por: " Procedimiento continuo para reformar, mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos.

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

5. Este invento se refiere a un procedimiento continuo para reformar, mediante vapor, hidrocarburos para proporcionar una mezcla gaseosa rica en metano, y es una mejora o modificación de la Patente principal nº 290,972 concedida el 21 de octubre de

307277-2 307277



- 1963 a los mismos solicitantes. La reivindicación 1ª de la Patente citada, se refiere a un "Procedimiento continuo para reformar, mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos que contengan por lo menos dos átomos de carbono en la molécula, y de un punto de ebullición inferior a 350°C, en una primera etapa de reforma sobre un catalizador de reforma mediante vapor, a una temperatura de 650°C por lo menos, utilizando una velocidad espacial de, como mínimo, 0,5 volúmen/volúmen/hora y luego en una segunda etapa de reforma, sobre un catalizador a una presión de 7,03 kg/cm<sup>2</sup> como mínimo, y una temperatura del orden de 450 a 750°C, en condiciones elegidas de relación de vapor, temperatura y presión, 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 producto gaseoso sea por lo menos del 20% en volúmen; las velocidades espaciales de las etapas primera y segunda de reforma y las dimensiones del reformador secundario, son tales que el hidrocarburo (no metano) que entra en dicho reformador, se reforma en éste en la proporción de por lo menos el 95% en volúmen del hidrocarburo total introducido. La reivindicación 38 de la Patente indicada, especifica que se añade más hidrocarburo a los gases introducidos en el reformador secundario. La reivindicación 38, depende de la 1ª.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Salvo indicación en contrario, las temperaturas indicadas para cada etapa, son las del gas que de ella sale.

307277

-3-

307277

18



Se ha comprobado que aumentando la proporción de hidrocarburos introducida en el reformador secundario, y utilizando correspondientemente más vapor en dicho reformador, se obtiene un proceso con un balance térmico especialmente favorable y susceptible de un grado elevado de producción de gas, mediante aparatos sencillos. En el procedimiento modificado y perfeccionado, puede ser conveniente hacer trabajar el reformador primario a una temperatura superior a la de la Patente mencionada.

De acuerdo con este invento, se proporciona, como mejora o modificación del procedimiento según la Reivindicación 38 de la repetida Patente, un procedimiento continuo para reformar, mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos, con dos átomos de carbono, por lo menos, en la molécula, en el que el nuevo hidrocarburo introducido en el reformador secundario constituye, como mínimo, el 30% por átomo de carbono del hidrocarburo total utilizado en el procedimiento; la temperatura en la fase secundaria de reforma es del orden de 450 a 800°C y el contenido de equivalente de metano del gas producto, es de 10% o más.

El contenido de equivalente de metano del gas producto es, con preferencia, del 20% como mínimo.

Con objeto de proporcionar la relación de vapor precisa para tratar el hidrocarburo introducido en la segunda etapa de reforma, puede inyectarse vapor entre los reformadores primario y secundario, o bien el reformador primario puede hacerse funcionar a una relación elevada de vapor, por ejemplo 7 o supe-

18 DIC 1934

307277 - 307278

rior, a fin de que exista vapor suficiente disponible para reaccionar con el hidrocarburo añadido. La relación total de vapor es sin embargo tal que se ajuste a lo indicado en la Patente principal.

5. Con preferencia, el hidrocarburo introducido en el reformador secundario, constituye del 40 al 80% del total utilizado en el procedimiento. Utilizando las proporciones de hidrocarburo de acuerdo con los indicados límites, el calor extra necesario se añade al procedimiento haciendo funcionar el reformador primario a una temperatura o con una relación de vapor, o con ambas, superiores (en comparación con el procedimiento de la Patente principal) y/o añadiendo vapor suficientemente caliente, entre las etapas primaria y secundaria. Con preferencia, las temperaturas del reformador primario son del orden de 680 a 820°C y las de la reforma secundaria, del orden de 500 a 750°C, especialmente, de 600 a 750°C.
- 10.
- 15.

20. Aparte de las diferencias especificadas en las condiciones del proceso y de cualquier modificación consiguiente en la relación del vapor y la temperatura en el reformador primario y del monóxido de carbono en el gas producto, las condiciones preferidas de aplicación del procedimiento, a saber, presión, grado de la conversión del hidrocarburo, velocidad espacial, naturaleza del catalizador y naturaleza del hidrocarburo de partida, son las descritas en la Patente principal. En especial, es conveniente utilizar en el reformador secundario, un catalizador de níquel con un contenido elevado de este me-
- 25.
- 30.

307277-307278



tal, por ejemplo, 25 a 35%, como se describe en dicha Patente, para hacer posibles velocidades espaciales suficientemente elevadas. Este invento se aclara por los Ejemplos siguientes.

5. EJEMPLO 1 - Un destilado vaporizado de destilación directa de petróleo, de punto de ebullición del orden de 30°C a 170°C, prácticamente exento de olefinas y de acetileno, tenía un contenido de azufre inferior a 5 partes por millón, y por lo menos el 50% del mismo destilaba por debajo de 130°C. Se hizo pasar a razón de 23 litros/hora, con vapor a razón de 61 litros/hora sobre un catalizador níquel-magnesia-caolín-cemento aluminoso, en forma de anillo, que contenía 17% de Ni (al estado de NiO) y obtenido como se describe en la Solicitud pendiente de resolución, nº 18,187/62. Las condiciones del proceso en esta primera etapa de reforma, fueron las siguientes:

10.	Temperatura (gas de salida	750°C
15.	Presión	28,122 kg/cm <sup>2</sup>
20.	Relación de vapor	3

- A la corriente de gas de esta primera etapa de reforma, se le añadieron 20 litros/hora, más, del mismo destilado de petróleo (formando un total de 43 litros/hora introducidos en el proceso) y otros 15 litros/hora de vapor (formando un total de 76 litros/hora, o sea, una relación total de vapor de 2). El vapor y el destilado extra se calentaron ambos a 400°C. La mezcla resultante se hizo pasar luego al interior de un convertidor secundario de reforma (metanización) que contenía una carga de un catalizador nodulizado
- 25.
- 30.

307277 307277



DIC. 1964

(5,4 mm de diámetro, 3,6 mm de longitud) de la misma composición del usado en el reformador primario. La

temperatura de salida del reformador secundario era de 688°C. El contenido de metano del gas producido

- 5. por el reformador secundario, era de 28 a 32%, y su contenido de monóxido de carbono, era de 6%, ambos sobre la base de gas seco; después de hacer pasar este gas a través de una etapa de eliminación del monóxido de carbono, seguida por una etapa de separación del dióxido de carbono, la potencia calorífica del gas producto era de 4158 calorías por m<sup>3</sup>. El porcentaje de producto de partida sin convertir, era inferior a 0,2%.

En este ensayo, no se añadió calor al reformador secundario, ni se extrajo de él. La velocidad espacial horaria del líquido a que se aplicó el procedimiento, (en el reformador secundario 0,4 litros de hidrocarburo líquido añadido, formando un total de 0,86 litros por litro de catalizador, por hora) representa un rendimiento total utilmente elevado, para el tamaño de la instalación empleada. (La velocidad espacial en el primer reformador era considerablemente más elevada que en el segundo, pero no se especifica en este caso porque el reformador primario trabajaba muy por debajo de su capacidad).

- 15.
- 20.
- 25. EJEMPLO 2 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, pero con relaciones totales de vapor en ensayos sucesivos, de 1,8, 1,6 y 1,5 respectivamente. Se observó que a estas relaciones de vapor, la reacción del reformador secundario era finalmente exotérmica, dando por resultado un aumento de temperatura
- 30.

307277 - 7 307278



desde la entrada a la salida del convertidor; así a una relación total de vapor de 1,8, la temperatura de entrada en el reformador secundario era de 650°C y la de salida de 690°C. No se formaba carbón sobre el catalizador.

5.

EJEMPLO 3 - Procedimiento utilizando un catalizador de elevado contenido de níquel en la segunda etapa de reforma.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, en esencia, excepto el uso, en el reformador secundario de un catalizador que contenía 32% de níquel (al estado de NiO) pero, por lo demás, de composición igual al catalizador usado en el Ejemplo 1. Se observó la posibilidad de aumentar la velocidad espacial en el reformador secundario a 3,2 litros de hidrocarburo de partida líquido añadido, por litro de catalizador por hora, sin incurrir en la conversión incompleta de hidrocarburo líquido.

10.

15.

20.

Las condiciones típicas de trabajo y los resultados, fueron como sigue:

Temperatura:	Capa primaria, salida	750°C
	Capa secundaria "	669°C
Presión	" primaria "	29,53 kg/cm <sup>2</sup>
Relación de vapor:	Total	1,8
	primaria	2,6
Distribución destilado:	"	55 %
	secundaria	45 %
Distribución vapor	primaria	81,5%
	secundaria	18,5%
Composición gas producto	CH <sub>4</sub>	33,2%
	CO	6,2
	CO <sub>2</sub>	17,8
	H <sub>2</sub>	40,1

- 8  
307277 307277 BIC.



- Esta mezcla de gas, por paso a través de una eliminación parcial de monóxido de carbono y una separación parcial de bióxido de carbono, era fácilmente convertible a una potencia calorífica de 4536 calorías por m<sup>3</sup>. No se añadía/ final alguno ni tampoco se retiraba, en el reformador secundario.
- 5.

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. También se hace constar que el invento se refiere a un 1er Certificado de Adición presentado en Inglaterra con fecha 20 de diciembre de 1963, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1er Certificado de Adición en España sobre "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 290.972, CONCEDIDA EL 21 DE OCTUBRE DE 1963, POR: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA REFORMAR, MEDIANTE VAPOR, HIDROCARBUROS LIQUIDOS O GASEOSOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.-"Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº. 290.972 concedida el 21 de octubre de 1963, por: "Procedimiento continuo para reformar, mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos", caracterizadas porque el nuevo hidrocarburo introducido en el reformador secundario, constituye

307277 307277



- como mínimo el 30% por átomos de carbono del hidrocarburo total introducido en el procedimiento, la temperatura en la etapa de reforma secundaria es del orden de 450°C a 800°C, y el equivalente de metano contenido en el gas producido es de 10% o superior.
5. 2ª.- Mejoras según reivindicación 1, en las que el contenido de equivalente de metano del gas obtenido es del 20% como mínimo.
- 3ª.- Mejoras según reivindicación 1 o 2, en
10. las que el vapor se inyecta entre el reformador primario y el secundario.
- 4ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el hidrocarburo introducido en el reformador secundario constituye del 40% al 80% del hidrocarburo total que figura en el procedimiento.
15. 5ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la temperatura del reformador es del orden de 680 a 820°C.
20. 6ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la temperatura del reformador secundario es del orden de 500 a 750°C, especialmente de 600 a 750°C.
- 7ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el catalizador del reformador secundario, tiene un contenido de níquel del orden de 25 a 35%.
25. 8ª.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 290.972, concedida el 21 de octubre de 1963, por: "Procedimiento continuo para
- 30.

307277<sup>10</sup> 307277 18



reformar, mediante vapor, hidrocarburos líquidos o gaseosos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

18 DIC. 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED