

P.- 35.578

EB/1253 "Case G.1.&  
G.3".



Memoria descriptiva

342136

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GAS COUNCIL

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en 4-5 Grosvenor Place, Londres, Inglaterra,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA REFORMA DE HIDROCARBUROS CON  
VAPOR DE AGUA PARA PRODUCIR UN GAS COMBUSTIBLE".-  
(Clase Internacional C10g).

---



P.- 35.578

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para reformar hidrocarburos con vapor de agua, para producir un gas combustible que comprende esencialmente hidrógeno, metano y óxidos de carbono, para su empleo, - por ejemplo, como gas de ciudad.

10 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para el reformado de hidrocarburos con vapor de agua, para producir un gas combustible que comprende hidrógeno, metano y óxidos de carbono, procedimiento que comprende hacer reaccionar un gas pobre, a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador - de reformado de níquel-uranio, con un material de alimentación de hidrocarburos y con vapor de agua añadido, - siendo tales las condiciones de la reacción y las pro -  
15 porciones de gas pobre y de material de alimentación de hidrocarburos que la Relación de Operación es de menos - de 0,06, y de modo tal que la reacción se mantiene en - forma de una reacción sustancialmente exotérmica o en - un estado de sustancial neutralidad térmica. La Relación  
20 de Operación se mantiene preferiblemente en un valor inferior a 0,03, y ventajosamente menos de 0,01.

25 Para los fines de esta memoria, un gas pobre, o un gas combustible pobre, se define como una mezcla - gaseosa que consta esencialmente de hidrógeno y monóxido de carbono. La mezcla gaseosa puede contener también - otros gases, por ejemplo dióxido decarbono, y puede con-

**342136**

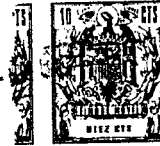


tener vapor de agua. La expresión "pobre" se utiliza -  
en el sentido en que normalmente se entiende en la téc-  
nica, es decir refiriéndose a un gas que es de capacidad  
calorífica relativamente baja, debiéndose principalmente  
la baja capacidad calorífica al bajo contenido de hidro-  
carburos, y en particular el contenido de metano. Los -  
gases pobres utilizados en el procedimiento de la presen-  
te invención tienen generalmente un contenido de metano -  
de menos de aproximadamente 9% ó 10% en peso, basado en -  
el peso en seco del gas pobre. En general, como se expli-  
ca más adelante en la Memoria, cuanto más pobre es el gas,  
más ventajas han de obtenerse del procedimiento de la -  
presente invención.

El catalizador de níquel-uranio que se uti -  
liza en el procedimiento de la presente invención es una-  
composición sustancialmente desprovista de halógenos, que  
comprende (1) níquel y/u óxido de níquel, (2) óxido ura-  
noso - uránico ( $U_3O_8$ ) y/o trióxido de uranio ( $UO_3$ ), y -  
(3) un soporte que comprende óxido de aluminio o un óxi -  
do de metal alcalinotérreo. El soporte del catalizador -  
puede estar constituido, alternativamente, por el óxido -  
uranoso-uránico y/o el propio trióxido de uranio. Estos -  
catalizadores se describen y reivindican en las solici -  
tudes de Patente Británica, también en tramitación, núms.  
14080/64 y 26946/66, y también se explican en las soli -  
citudes de Patentes Británicas núms. 27578/66 y 27579/66-  
métodos para la preparación de estos catalizadores. Estos  
últimos métodos son los métodos preferidos para preparar  
los catalizadores de níquel-uranio utilizados en el pro -  
cedimiento de la presente invención. El método explicado-



5 en la Solicitud núm. 27578/66 comprende las operaciones de someter los compuestos de uranio utilizados en la composición de catalizador a dos o más ciclos de reducción y oxidación, constando cada uno de los ciclos de una operación de reducción en presencia de un gas reductor, seguida de una operación de oxidación en presencia de un gas oxidante, llevándose a cabo estos ciclos en condiciones tales que la temperatura de reacción no excede de 600°C durante ninguna de las operaciones de reducción, ni de 500°C durante ninguna de las operaciones de oxidación. El método explicado en la Solicitud núm. 27579/66, comprende la descomposición controlada de una sal de níquel de un ácido orgánico carboxílico, y opcionalmente, o alternativamente, de una sal de uranio de ácido orgánico carboxílico. Estos métodos de preparación del catalizador, tal como se ilustran específicamente en estas dos solicitudes de patente, permiten llevar a cabo un procedimiento de reformado utilizando un catalizador que tiene un contenido de níquel inferior al de los catalizadores convencionales de níquel para reformado, proporcionando así un ahorro sustancial en el coste del níquel utilizado. Los catalizadores utilizados en el procedimiento de la presente invención pueden tener ventajosamente un contenido de níquel de menos de 50% en peso, y el contenido de níquel puede ser incluso de menos de 30% en peso. En el procedimiento convencional utilizado actualmente para la producción de gas rico, el catalizador comprende generalmente desde 60% de níquel en adelante, y en la mayoría de los casos el contenido de níquel está en la zona del 75%. El tipo específico de catalizador que se utiliza en el procedimiento



de esta invención es generalmente resistente al carbón, -  
pero si se deposita carbón por craqueamiento térmico del  
material de alimentación o por la reacción de Boudouard,  
usualmente puede ser eliminado fácilmente haciendo pasar  
vapor de agua sólo sobre el catalizador, a presión atmos-  
ferica, y a una temperatura de desde 650 a 700°C.

El lecho de catalizador utilizado en el pro -  
cedimiento de la presente invención puede ser un lecho fi-  
jo, o, alternativamente, puede ser un lecho fluidizado.

La Relación de Operación se define, según -  
esta Memoria descriptiva, como la relación  $R_1/R_2$ , donde  
 $R_1$  es la relación de inertes inicial, tal como se define  
en la Memoria, y  $R_2$  es la relación de carbono, tal como -  
se define en la Memoria.

La Relación de inertes inicial,  $R_1$ , se defi -  
ne como la proporción, expresada en forma de fracción, de  
gases presentes en el gas pobre diferentes del hidrógeno,  
monóxido de carbono y dióxido de carbono, sin tener en -  
cuenta la presencia de vapor de agua en el gas pobre. Es-  
tos gases incluyen normalmente metano, y, en algunos ca-  
sos, etano y posiblemente otros hidrocarburos, y nitróge-  
no (cuando se introduce aire en la reacción de la prime-  
ra etapa para aumentar la temperatura). Como no se tiene  
en cuenta la presencia de vapor de agua, se observará que  
la proporción expresada por la Relación de inertes ini -  
cial se refiere al volumen "en seco" del gas pobre.

La Relación de carbono,  $R_2$ , se define como -  
la relación  $\frac{W_a}{W_b}$  en la que  $W_a$  es el peso total de con-  
tenido de carbono del material de alimentación de hidro -  
carburo añadido por unidad de tiempo al gas pobre, antes-



de entrar en la reacción, y  $W_p$  es el peso total del contenido de carbono de los constituyentes del gas pobre suministrado a la reacción en dicha unidad de tiempo.

5 El gas pobre utilizado en el procedimiento de la presente invención se prepara preferiblemente reformando un material de alimentación de hidrocarburos, con vapor de agua, a una temperatura elevada y en presencia de un catalizador de reformado. El catalizador de reformado puede ser, deseablemente, el tipo de catalizador que se  
10 utiliza para la reacción del gas pobre con vapor de agua adicional e hidrocarburos en la operación esencial del procedimiento de esta invención. No obstante, el catalizador puede ser también cualquiera de los otros tipos de catalizadores de reformado que hay disponibles.

15 Cuando en esta Memoria descriptiva se alude al procedimiento en dos etapas de esta invención, esta alusión es con respecto a un procedimiento tal como se ha explicado en su objeto un procedimiento de reformado de dos  
20 etapas, para la producción, a partir de vapor de agua y de un material de alimentación hidrocarbonado, de una mezcla de gas combustible que contiene hidrógeno, metano y óxidos de carbono, procedimiento que comprende hacer reaccionar vapor de agua con un material de alimentación de  
25 hidrocarburos, a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador de reformado, para producir un gas pobre, y después hacer reaccionar el gas pobre así producido con más vapor de agua y material de alimentación de hidrocarburos, a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador de reformado de níquel-uranio, para producir una -

30

342136



mezcla de gas combustible que comprende hidrógeno, metano y óxidos de carbono, seleccionándose y controlándose las condiciones de reacción y las proporciones de material de alimentación de hidrocarburos y de vapor de agua empleados en la reacción de la primera etapa o fase y en la reacción de la segunda fase, respectivamente, de tal modo que la relación de operación es de menos de 0,06, y de tal modo que la reacción de la segunda fase o etapa es mantenida en forma de una reacción sustancialmente exotérmica o en un estado de sustancial equilibrio térmico. En este procedimiento, al procedimiento de reformado para producir un gas pobre se le denomina en esta Memoria descriptiva reacción de la primera fase, y al procedimiento de reformado en el que es reformada una cantidad adicional del material de alimentación de hidrocarburos, en presencia de vapor de agua y gas pobre, se le denomina reacción de la segunda fase.

El gas final producido por la reacción del gas pobre, material de alimentación de hidrocarburos y vapor de agua, puede ser diluido, si se desea, utilizando gas pobre que se ha desviado del dispositivo de reacción. Este recurso es ventajoso cuando se desea producir un gas-producto final de carácter relativamente pobre, por ejemplo un gas de ciudad que tenga una capacidad calorífica de por ejemplo 4.000 kcal./m<sup>3</sup> o inferior, o cuando se desea enriquecer un gas pobre en un grado controlado, pero comparativamente pequeño. Por consiguiente, dentro del objeto de la presente invención se encuentra un procedimiento para enriquecer un gas combustible pobre, procedimiento que comprende dividir dicho gas pobre y hacer reaccionar parte



del mismo con vapor de agua y un material de alimentación de hidrocarburos a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador de reformado de níquel-uranio, siendo tales las condiciones de la reacción y las proporciones de gas pobre con respecto al material de alimentación de hidrocarburo que la Relación de Operación es menor de 0,06, y de tal modo que la reacción se mantiene en forma de una reacción sustancialmente exotérmica, o en un estado de neutralidad térmica sustancial, siendo después mezclada la mezcla de gases producto de dicha reacción con la parte restante sustancial de dicho gas pobre, para producir un gas combustible pobre enriquecido. En el caso en que el gas pobre utilizado en este último procedimiento provenga de un procedimiento de reformado de hidrocarburo con vapor de agua, ha de entenderse que el procedimiento global es esencialmente una modificación del procedimiento de dos fases a que se ha aludido anteriormente en la Memoria. Naturalmente, el gas pobre puede provenir, alternativamente, de otras fuentes.

El material de alimentación de hidrocarburos que se utiliza en el procedimiento de la presente invención es, preferiblemente, un material de alimentación de hidrocarburos que hierve en el intervalo de 40 a 350°C, por ejemplo de una nafta de petróleo. Las naftas de petróleo tales como las empleadas en los ejemplos específicos de los procedimientos según esta invención, y tal como se explicará más adelante, tienen un número medio de átomos de carbono por molécula de más de 2 y de menos de 10, y, más específicamente, tienen un número medio de átomos de carbono por molécula de entre 6 y 7. Una nafta ligera de petróleo -



tiene un número medio de átomos de carbono por molécula -  
en la zona de 6,5.

5 Usualmente, es necesario desulfurar el mate -  
rial de alimentación que va al dispositivo de reacción -  
del procedimiento de la segunda fase, a causa de las ba -  
jas temperaturas de trabajo. Esto se lleva a cabo por me -  
dio de un refinado hidrogenante, reduciéndose el conteni -  
do de azufre a menos de 0,5 p.p.m., y preferiblemente me -  
nos de 0,1 p.p.m.

10 En la reacción de la primera fase a que se -  
ha hecho referencia anteriormente, la relación molar de  
vapor de agua/carbono del Primer dispositivo de reacción  
es, preferiblemente, de más de 1,5 moles/átomo de carbo -  
no.

15 Por relación molar vapor de agua/carbono del -  
Primer dispositivo de reacción se entiende en la Memoria -  
el número de moléculas de vapor de agua introducido en el  
dispositivo de reacción de la primera fase dividido entre  
20 el número total de átomos de carbono presentes en el ma -  
terial de alimentación de hidrocarburos introducidos en -  
el dispositivo de reacción de la primera fase. La expre -  
sión "relación molar de vapor de agua/carbono del segundo  
dispositivo de reacción" ha de considerarse similarmente -  
en relación con el dispositivo de reacción de la segunda -  
25 fase.

En una realización preferida del procedimiento  
explicado en la Memoria, la relación molar de vapor de -  
agua/carbono del primer dispositivo de reacción se encuen -  
tra preferiblemente en el intervalo de desde 1,5 a 5,5, -  
30 y ventajosamente desde 2,5 a 3,5. En algunos casos puede -



exceder de 5.

La relación molar global de vapor de agua/carbono para el procedimiento de dos fases se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,5.

5 El valor exacto de la relación molar de vapor de agua a carbono seleccionada depende de las condiciones de reacción y también de la naturaleza del producto de la reacción de la segunda fase requerido. Se comprenderá que su valor, en todos los casos, ha de ser tal que permita que la reacción de la segunda fase transcurra de tal modo que la Relación de Operación, tal como ha sido definida anteriormente, se mantenga en un valor de menos de 0,06, y preferiblemente menos de 0,03, y ventajosamente menos de 0,01.

15 En los casos que se indican a continuación pueden emplearse, para la relación molar de vapor de agua/carbono del Primer dispositivo de reacción, los valores siguientes:

20	Relación molar de vapor de agua/carbono del primer dispositivo de reacción.-	Relación molar de vapor de agua/carbono del segundo dispositivo de reacción.	Relación molar global de vapor de agua/carbono.
	2,5 a 3,5	1,5 a 2,5	1 a 2
	3,5 a 4,5	1,5 a 2,5	1 a 2
	5 a 10	1 a 1,5	1 a 1,5
25	3,5 a 4,5	2 a 2,5	1,5 a 2,5

Los principios en los que se apoya la presente invención se derivan de las siguientes consideraciones:

30 La composición del gas producto del procedimiento de reformado de hidrocarburos en vapor de agua de-



pende, en general, del punto de equilibrio de la reacción, que a su vez depende de la relación global utilizada de vapor de agua a material de alimentación de hidrocarburos. Así, utilizando una alta relación de vapor de agua/material de alimentación de  $p/q$  por ejemplo durante la reacción de la primera fase de un procedimiento de reformado en dos fases de la clase a que se ha hecho referencia anteriormente, el equilibrio se alcanza en un punto en que el gas es pobre. Esta reacción de la primera fase es endotérmica. La adición de vapor de agua y material de alimentación adicionales tiene lugar en tales proporciones que en el gas que entra en la cámara de reacción de la segunda fase hay presente una relación inferior de vapor de agua a material de alimentación, por ejemplo  $(p - x)/q$ . Así, el equilibrio es alterado. En la reacción de la segunda fase se produce un gas más rico. A medida que el gas pobre se traslada a un nuevo punto de equilibrio en presencia del material de alimentación añadido, se genera calor. Por tanto, cuando el gas pobre participa en la reacción de la segunda fase, lleva consigo, además de calor sensible, una proporción sustancial de calor "potencial" de reacción, que es puesto en libertad durante la reacción exotérmica de la segunda fase. Cuanto más pobre es el gas de entrada, o más rico el gas producto, mayor es la cantidad de este calor potencial de reacción. De modo similar, cuanto mayor es la diferencia entre el gas pobre y el gas producto, en términos de pobreza o riqueza, mayor es el calor potencial disponible por unidad de gas pobre.

30 Según la presente invención, se utilizan el calor sen-



sible y potencial combinados del gas pobre, y la relación entre el valor potencial y la diferencia entre la composición del gas pobre y el gas producto. Como consecuencia - de la aplicación de las consideraciones precedentes a la -  
5      práctica del procedimiento de la presente invención, puede obtenerse, durante la reacción de la segunda fase, un caudal de material de alimentación de hidrocarburos sustancialmente mayor. Además, el empleo de un gas adecuadamente pobre hace posible producir, sin modificación del tamaño -  
10     del segundo dispositivo de reacción, un gas rico de alta capacidad calorífica. En general, el gas producto tiene una capacidad calorífica de entre 4000 y 6230 kcal. por m<sup>3</sup>.

La reacción global entre el gas pobre, el material de alimentación añadido y el vapor de agua en presencia del catalizador, varía de forma a medida que la mezcla gaseosa avanza a lo largo del lecho de catalizador desde -  
15     la entrada hasta la salida.

A la entrada, o cerca de la misma, la reacción global (que, naturalmente, comprende varias reacciones simultáneas individuales) incluye como parte sustancial el -  
20     procedimiento de la formación de monóxido de carbono e hidrógeno por la reacción de vapor de agua con el hidrocarburo. Esta reacción es una reacción endotérmica. No obstante, a medida que la mezcla de reacción avanza a lo largo del  
25     lecho de catalizador, el monóxido de carbono y el hidrógeno reaccionan formando metano. Esta es una reacción exotérmica. Así pues, según las condiciones de la reacción global, la temperatura del lecho de catalizador puede disminuir prime-



ramente cerca de la entrada a causa de la reacción endo -  
térmica que se acaba de mencionar. Siempre que la tempera -  
tura no descienda tanto que haga que el catalizador sea -  
inactivo, a continuación tiene lugar una elevación de tem -  
5 peratura en el lecho, a medida que los reaccionantes se -  
dirigen hacia la salida, a causa de la influencia creciente  
de la reacción exotérmica mencionada anteriormente. Cuando  
la reacción es una reacción exotérmica global, los gases -  
producidos que salen de la zona de reacción estarán más -  
10 calientes que los gases de entrada, como se muestra en la -  
Curva A de la figura 1 de los dibujos anexos. La figura 1 -  
es un gráfico de la temperatura de la mezcla gaseosa de -  
reaccionantes en función de la distancia a lo largo del -  
lecho de catalizador de reformado. Cuando la reacción es -  
15 una reacción global térmicamente neutra, los gases produ -  
cidos saldrán a la misma temperatura que los gases de en -  
trada, como muestra la Curva B de la Figura 1. (A este -  
respecto, no se tienen en cuenta las pérdidas ordinarias -  
de calor de la reacción).

20 Si la proporción de hidrógeno y monóxido de car -  
bono en los gases de entrada es suficientemente alta rela -  
tivamente, la influencia de la reacción exotérmica iguala -  
o supera el efecto de la reacción endotérmica, con el re -  
sultado de que no tiene lugar ningún descenso de tempera -  
25 tura cuando los gases se introducen en el catalizador, como  
se muestra en la Curva C de la figura 1.

Al descenso en la temperatura del lecho de catali -  
zador se le denomina en la Memoria descenso endotérmico.

La presente invención estudia un procedimiento de  
30 reformado por vapor de agua de las varias clases expuestas -



5 anteriormente según la presente invención, en el que la -  
Relación de Operación, tal como ha sido definida anterior-  
mente, es de menos de 0,06, y preferiblemente menos de -  
0,03, y en el que no tiene lugar, en el lecho de cataliza-  
dor, un descenso endotérmico, es decir, no tiene lugar sus-  
tancialmente ningún descenso en temperatura a medida que -  
los reaccionantes atraviesan el lecho de catalizador.

10 La naturaleza del catalizador tiene una fuerte  
influencia en la forma de la curva temperatura/lecho de -  
catalizador de la clase indicada en líneas generales en -  
la figura 1. Cuanto más activo es el catalizador para acti-  
var la reacción exotérmica en la que se produce metano, ma-  
yor es la influencia de la reacción exotérmica, y por lo -  
tanto menor es el descenso endotérmico.

15 Además, si un catalizador es capaz de activar  
la reacción exotérmica a temperaturas relativamente bajas,  
disminuirá la influencia del descenso endotérmico en compa-  
ración con su influencia cuando un catalizador no es tan -  
capaz de activar o favorecer la reacción.

20 Hay una temperatura mínima crítica para cada  
catalizador a la que es incapaz de activar la reacción -  
exotérmica; y cuando se alcanza esta temperatura, la cur-  
va temperatura/lecho de catalizador toma la forma mostra-  
da en la curva A de la figura 2 de los dibujos anexos.

25 Por el contrario, un catalizador capaz de -  
trabajar a una temperatura inferior puede, en las mismas -  
condiciones, activar o favorecer suficientemente la reac-  
ción exotérmica para permitir que la temperatura se recu-  
pere, como se muestra en la curva B de la figura 2.

30 La producción de metano es favorecida por la -



disminución global de temperatura del procedimiento de reformado. Se comprenderá que un catalizador que trabaja a una temperatura relativamente baja será ventajoso en la producción de gas rico.

5                   Es una ventaja adicional que el catalizador favorezca una reacción rápida. En particular, cuanto más pronto se hacen reaccionar el monóxido de carbono y el hidrógeno, más corto es el descenso endotérmico, o más probable es que sea eliminado totalmente. En las Curvas C y D de la figura 2 se ilustra el efecto del empleo de un catalizador altamente activo.

10                   El procedimiento de la presente invención puede implicar, en la práctica comercial, el paso a través del dispositivo de reacción de grandes volúmenes de reactivos gaseosos a alta velocidad (particularmente teniendo en cuenta las consideraciones que se exponen más adelante). Por lo tanto, es ventajoso, para una operación comercial o a largo plazo, que el catalizador empleado sea tal que conserve su actividad bajo las severas condiciones de la reacción a las temperaturas empleadas.

15                   Se ha comprobado que el catalizador de reformado de níquel-uranio explicado anteriormente en la Memoria, es particularmente ventajoso con respecto a todos los factores expuestos anteriormente. En particular, se ha comprobado que la forma preferida mencionada anteriormente del catalizador de reformado de níquel-uranio (es decir, cuando ha sido formado por el método explicado en las solicitudes de Patente Británica, también en tramitación, núms. 27578/66 y/o 27579/66), tiene propiedades particularmente ventajosas con respecto a actividad, o activación de una reacción rá-



5      pida, trabajando a temperaturas relativamente bajas de -  
hasta 350 °C, y conservación de su actividad bajo severas  
y prolongadas condiciones de trabajo.

El calor exotérmico potencial de reacción del  
gas pobre, cuando es utilizado en el procedimiento según  
la presente invención, disminuye al aumentar la presión.

10      La figura 3 de los dibujos anexos es un grá -  
fico del calor exotérmico de reacción, en kcalorias por -  
kg, de nafta, representado en función de la presión con -  
respecto a un procedimiento de la segunda fase en el que -  
las varias condiciones de reacción y proporciones de reac -  
tivos y productos fueron como se indica posteriormente -  
en la Memoria.

15      El calor endotérmico de la reacción de refor -  
mado de la primera fase no es afectado por la presión, -  
como se deduce de la figura 4 de los dibujos anexos, que  
es un gráfico de la relación entre el calor endotérmico de  
reacción por kg. de nafta y la presión. Del gráfico se ob -  
tiene un valor medio de 397 kcal/kg. con respecto a una -  
20      reacción de reformado en la que la relación global de -  
vapor de agua/nafta era de 2,5:1.

25      Como corolario de lo anterior, la proporción -  
de gas pobre requerida para mantener una reacción térmica -  
mente neutra durante la reacción de la segunda fase, aumen -  
ta al aumentar la presión como se indica gráficamente en la  
figura 5 de los dibujos anexos, que es un gráfico del vo -  
lumen de gas pobre, en litros, requerido por kg. de nafta,  
en función de la presión en atmósferas.

30      Además, a igualdad de todas las demás condi -  
ciones, el volumen de gas producto obtenido en una reac -



ción térmicamente neutra por volumen unitario de gas -  
pobre disminuye al aumentar la presión. Esto se ilus -  
tra en la figura 6 de los dibujos anexos, que es una -  
representación gráfica de la presión en atmósferas en -  
función del volumen, en litros, de gas producto obteni -  
do por litro de gas pobre.

Es, por lo tanto, una característica particularmente  
ventajosa de la presente invención el que el ren -  
dimiento de la reacción de la primera fase, o, en gene -  
ral, la reacción de reformado de la presente invención,  
se facilita utilizando presiones bajas o moderadas. Esta  
característica aporta ventajas económicas sustanciales  
en el diseño y construcción de la instalación de reform -  
ado por vapor de agua, y, en particular, en lo que res -  
pecta a los aparatos que han de usarse en la reacción -  
de la segunda fase. Así, la reacción citada puede lle -  
varse a cabo de modo efectivo a presiones inferiores a -  
40 atmósferas, y preferiblemente a presiones de desde -  
5 a 20 atmósferas.

Es, además, una consecuencia particularmente -  
ventajosa de la práctica del procedimiento de la pre -  
sente invención tal como se ha ilustrado en la Memoria,  
el que en la cámara de reacción se produce una cantidad  
sustancialmente mayor de gas produc to, sin necesidad -  
de proporcionar calor exterior a la cámara de reacción.

La figura 7 de los dibujos anexos es un gráfico -  
que muestra una comparación entre dos catalizadores, -  
siendo el gráfico una representación de temperatura en -  
función de la profundidad del paso a través del lecho de  
catalizador. Las condiciones de la reacción fueron como



sigue:

Relación de inertes inicial = 0,086

Relación de nafta = 3,00  
(Fase segunda/fase primera)

5 Se observará que la Curva A que se refiere -  
al catalizador de níquel/uranio/alúmina, que había sido-  
preparado por el procedimiento según la Solbitud de Paten-  
te Británica, también en tramitación, nº. 27578/66, tiene  
un gradiente o pendiente más inclinada y alcanza un punto  
10 más alto que la curva B, que se refiere al empleo de ca-  
talizadores de níquel/alúmina, incluyendo un grado supe-  
rior de activación de la reacción exotérmica por el primer  
catalizador.

Utilizando el catalizador de reformado de -  
níquel/uranio, la temperatura de la reacción de la segun-  
15 da fase puede variar preferiblemente entre 350°C y 700°C.  
En la reacción de la segunda fase, se prefiere trabajar a  
una temperatura que depende de la composición del gas pro-  
ducto final; así, cuanto más pobre es el gas producto, en  
términos de contenido de metano ( $\text{CH}_4$ ); más alta relati-  
20 vamente es la temperatura empleada, y viceversa. En la -  
práctica, los reaccionantes para la reacción de la segunda  
fase entran usualmente en el dispositivo de reacción a -  
450°C-650°C, y se llevan al equilibrio a una temperatura  
de salida de desde 500°C a 675°C, según la capacidad ca-  
25 lorífica requerida del gas producto.

En el procedimiento de reformado de dos fases  
de la clase a que se ha hecho referencia, la reacción de -  
la primera fase es una reacción endotérmica, y por tanto -  
ha de suministrarse calor. En teoría, es mejor cuanto más  
30 vapor de agua se utilice en la reacción de la primera fase,



ya que el empleo de un gran exceso de vapor de agua contribuye a obtener un gas más pobre. El gas pobre ideal - en todos los casos sería gas de síntesis, es decir un gas producto que contiene solamente hidrógeno y óxidos de carbono, sin haber presente metano ni otro constituyente - "inerte".

En la práctica, el vapor de agua en exceso que sale de la cámara de la reacción de la primera fase - penetra en la cámara de reacción de la segunda fase. Por tanto, ha de considerarse la cantidad global de vapor de agua utilizado en relación con la reacción global que comprende el total del material de alimentación de hidrocarburos en la primera y en la segunda fase. Bajo condiciones teóricamente ideales, el procedimiento se efectuaría de la mejor manera si todo el vapor de agua empleado se introdujese en la cámara de reacción de la primera fase, en la que se produce el gas pobre. No obstante, en la práctica, este recurso sería antieconómico, ya que esta operación - requeriría el suministro de más calor a la cámara de reacción de la primera fase. La proporción óptima, es decir - la más económica, de vapor de agua que ha de ser suministrado a la cámara de reacción de la primera fase puede - averiguarse solamente con respecto a las condiciones particulares de la instalación, teniendo en cuenta cuestiones tales como el tamaño económico de las tuberías de catalizador utilizadas, es decir, la relación de superficie del tubo a volumen de catalizador, el coste y/o la disponibilidad de calor adicional.

El criterio importante en relación con la - reacción de la primera fase es la producción de un gas -



que sea adecuadamente pobre, es decir, que tenga la cantidad necesaria de calor potencial, además de calor sensible, para mantener la reacción de la segunda fase en forma de una reacción exotérmica global, o en un estado de sustancial neutralidad térmica. Neutralidad térmica sustancial, según esta Memoria descriptiva, quiere decir un estado que no es ni sustancialmente exotérmico ni sustancialmente endotérmico. No obstante, la reacción según esta invención puede ser ligeramente endotérmica, ya que, como se comprenderá, pueden conseguirse aún ventajas sustanciales con la práctica del procedimiento de la invención.

La relación global vapor de agua/material de alimentación de hidrocarburos se fija o se concreta entre límites de forma que se obtenga como producto final un gas que tiene la composición deseada. El vapor de agua empleado es repartido entre las reacciones de la primera y de la segunda fase. Así, pues, ha de considerarse el procedimiento como un todo, comprendiendo las dos reacciones entre las cuales hay una conexión o relación que depende de la proporción de vapor de agua utilizado en una en relación con la otra. En un procedimiento de reformado de dos fases de la clase a que se ha aludido, las dos reacciones no han de ser consideradas como reacciones independientes no relacionadas.

A continuación se expone una descripción detallada de varios procedimientos específicos según esta invención, incluyendo el cálculo de las condiciones de reacción.

Las figuras 8, 9 y 10 de los dibujos anexos



son diagramas que ilustran el reformado con vapor de -  
agua de nafta, para producir un gas de ciudad por medio  
del procedimiento de reformado en dos fases de la clase  
a que se ha aludido anteriormente, según la presente in-  
vención y llevados a cabo a una presión de 12, 18 y 28 -  
atmósferas respectivamente, siendo en todos los casos -  
de 2,5 a 1 la relación global vapor de agua/nafta. Los -  
procedimientos ilustrados en las figuras 8 a 10 se deta-  
llan en la Tabla 1, bajo los encabezamientos en que se in-  
dican sus presiones respectivas. (Los valores dados en los  
cálculos siguientes y en la Tabla 1 siguiente se derivan,  
por cálculo, de una base teórica, y no tienen en cuenta -  
la naturaleza del catalizador de reformado de hidrocarbu-  
ros con vapor de agua utilizado). Las temperaturas de sa-  
lida de 600°C, 625°C y 660°C, respectivamente, se escogen  
para dar, todo lo aproximadamente posible, el mismo pro-  
ducto. El gas pobre es producido a 760°C utilizando una -  
relación de vapor de agua a nafta de 5 kg/kg. (Esta es una  
cifra puramente arbitraria, y no representa necesariamente  
el valor óptimo).

El cálculo fué realizado en el programa del com-  
putador del Gas Council, y se divide en tres secciones:  
(1) calor global de reacción de vapor de agua más nafta en  
la relación de 2,5 kg/kg., en el sentido hacia gas de ciu-  
dad.  
(2) calor global de reacción de vapor de agua más gas po-  
bre con una relación efectiva de vapor de agua/nafta de -  
2,5 kg/kg, en el sentido hacia gas de ciudad.  
(3) igualando estos dos calores para dar una reacción tér-  
micamente neutra, se obtiene la cantidad de gas pobre re-



querido.

Para la sección (1) anterior se toma el valor medio de 397 kcal/kg para la nafta, como se deduce de los gráficos, que muestran un valor constante al aumentar la presión.

5

Al disminuir la presión, el valor de (2) aumenta, como se muestra en la figura 3 de los dibujos anexos. Por tanto, la presión inferior hace disminuir la cantidad de gas pobre requerida, como se deduce de la figura 5 de los dibujos anexos.

10

El ejemplo siguiente es un cálculo hecho en relación con una presión de 12 atmósferas:

Cálculo.

Sección 1

15

Gas pobre a 760°C.      12 Atm.      5 kg/kg.

Composición                      Húmedo      Seco

CO<sub>2</sub>                                      8,74%      15,55%

CO                                        6,47%      11,51%

20

H<sub>2</sub>                                        38,94%      69,31%

CH<sub>4</sub>                                       1,96%      3,48%

H<sub>2</sub>O                                      43,88%      -

Volumen/kg. de nafta 9.847 l      5.535 l.

Contenido calorífico total 18.580\* Kcal/kg nafta

25

Enfriamiento hasta 600°C - 550 " " "

Se "quitan" 1,12 kg. de vapor de agua -2.181 " " "

15.849 Kcal/kg nafta

Contenido total calorífico del gas de ciudad.\* 14204 Kcal/

\*

kg. nafta.\* \* Calor exotérmico de reacción 1646 kcal/kg. de nafta.

30

**342136**



Sección 2

	Gas de ciudad a 600°C.	12 atm.	2,5 kg/kg.
	<u>Composición</u>	<u>Húmedo</u>	<u>Seco</u>
5	CO <sub>2</sub>	11,67%	20,19%
	CO	2,49%	4,30%
	H <sub>2</sub>	23,11%	39,98%
	CH <sub>4</sub>	20,37%	35,24%
	H <sub>2</sub> O	42,36%	-
	Volumen/kg. de nafta	4889 l.	2820 l.
10	Contenido calorífico total	14204	⌘ Kcal/kg. de nafta.
	Calor total introducido	13795	⌘
	⌘ Calor endotérmico de reacción	<u>410</u>	

Sección 3

15 Relación de nafta para reacción neutra =  $\frac{1646}{410} = 4,01$

⌘

⌘ Relación de gas pobre a nafta =  $\frac{5535}{4,01} = 1380,3$  l/kg.

⌘ De los datos del computador del Gas Council.

20 Los cálculos siguientes ilustran la aplicación del procedimiento a la producción de gas rico. Se mezcla gas - pobre con nafta y vapor de agua en proporciones tales que dan un material de alimentación para la reacción de la segunda fase que tiene la composición que se da a continuación. La reacción se lleva a cabo a una presión de 10 atmósferas. La temperatura de entrada se toma a 500°C: la reacción es exotérmica y la temperatura de salida es de 550°C.

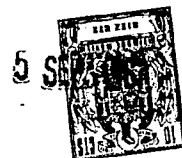
Cálculos

30 Presión 10 atmósferas.

Temperat. de entrada 500°C

Temp. de salida 550°C.

342136



	<u>Alimentación (l.)</u>	<u>%</u>	<u>Producto (l.)</u>	<u>%</u>	
	CO <sub>2</sub>	20,1	14,89	47,8	19,67
	CO	6,5	4,96	5,7	2,38
	H <sub>2</sub>	83,2	61,60	75,3	30,89
5	CH <sub>4</sub>	1,41	1,24	114,9	47,04
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	23,2	17,31	Nada	-
	Total	134,41	100,00	243,7	99,99
	H <sub>2</sub> O	223,8	-	168,7	-
	Total	358,2	-	412,4	-

10 Aumento volumétrico gas rico : gas pobre = 1,81 : 1

En la tabla siguiente (en la que se repiten algunas de las cifras dadas anteriormente en un contexto más completo) se muestran las condiciones adecuadas para la producción de un gas de ciudad, utilizando el procedimiento de la presente invención en el que la relación global de vapor de agua/nafta es 2,5:1, la relación en la reacción de la primera fase es de 5:1, y el procedimiento se lleva a cabo de modo que se obtiene, en tanto sea posible, un gas de ciudad de composición constante y de una capacidad calorífica en el intervalo de 4400 a 4500 Kcal/m<sup>3</sup>.

342136

T A B L A I

PRESION EN ATMOSFERAS.	12		18		22		25		28	
	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo
Gas pobre de vapor/ ) CO <sub>2</sub>	8,74	15,55	8,73	16,15	8,70	16,5	8,69	16,77	8,66	16,89
nafta de 5 kg/kg. a ( CO	6,47	11,51	5,75	10,64	5,36	10,17	5,11	9,86	4,89	9,53
760°C. ) H <sub>2</sub>	38,94	69,31	36,40	67,34	34,96	66,32	33,99	65,50	33,11	64,56
Composición ( CH <sub>4</sub>	1,96	3,48	3,06	5,66	3,67	6,96	4,08	7,87	4,46	8,70
% ) H <sub>2</sub> O	43,88		46,06		47,29		48,13		48,89	
Gas pobre por) Vol. en húmedo l.	9847		9641		9535		9460		9397	
Kg. de nafta. } Vol. en seco l.	5175		5210		5023		4893		4817	
Contenido calorífico total.	18580		18361		18274		18166		18097	
Restado para el en - friamiento.	550		454		399		363		338	
Restado para 2,5 Kgs. de vapor	2181		2205		2229		2240		2257	
A = contenido calorífico neto.	15849		15702		15646		15563		15502	
Gas de ciudad de una re- ) CO <sub>2</sub>	11,67	20,19	11,47	19,84	11,35	19,56	11,23	19,42	11,14	19,11
lación global vapor/naft- ( CO	2,49	4,30	2,80	4,84	3,04	5,24	3,15	5,44	3,32	5,7
ta de 2,5 kg/kg. ) H <sub>2</sub>	23,11	39,98	22,86	39,55	23,13	39,85	23,03	39,84	23,21	39,9
Composición ( CH <sub>4</sub>	20,37	35,24	20,20	35,81	20,51	35,34	20,50	35,47	20,39	35,1
en % ) H <sub>2</sub> O	42,36		42,13		41,97		42,0		41,97	

342136



T A B I A I. (Continuación)

Gas ciudad ) Volumen en húmedo, l.	4898	4873	4845	4867	4855
por Kg. de ( Volumen en seco, l.	2820	2820	2814	2820	2814
nafta. ) B = Contenido calorífico total	14214	14219	14268	14292	14325
Temperatura: Reacción de la segunda fase	600°C	625°C	640°C	650°C	660°C
Por kg. de } C = Calor exotérmico de nafta: } reacción de gas pobre } o gas de ciudad = $\frac{A \cdot B}{C}$	1646	1482	1377	1270	1186
D = Calor total aplicado	13794	13838	13875	13897	13923
&E = Calor endotérmico de reacción = D - B.	410	381	393	395	402
Relación de nafta.					
Reacciones fase 2/fase 1 para equilibrio	4,14	3,73	3,47	3,20	2,99
térmico R = $\frac{E}{C}$					
Relación de gas pobre en l. por l. de: - nafta añadida en la fase 2.	930	971,5	1007	1064	1120,34

& Como las composiciones del gas final eran diferentes, y para hacer una comparación aceptable, se supuso un valor medio - de 397 kcal/kg.

342136





El valor de D=calor total introducido fué -  
 deducido de la suma de la capacidad de la nafta, es decir  
 11.165 Kcal/kg y el calor introducido suministrando la -  
 nafta y el vapor de agua a temperaturas elevadas a la se-  
 gunda fase del sistema.

Los tres Ejemplos específicos siguientes ilus-  
 tran el funcionamiento práctico de una instalación piloto.

EJEMPLO 1.

Se reformó material de alimentación de nafta  
 (Esso VN20) en la instalación, en las condiciones siguien-  
 tes.

INSTALACION

Tubo de reacción de 5,08 cm. x 3 m. de largo  
 que contenía 5,52 l. de catalizador.

CATALIZADOR

Gránulos comprimidos de alúmina, de 4,76 mm.  
 impregnados con nitratos de níquel y de uranio, para dar  
 un análisis final, después de calcinar, de 16,6% de Ni y  
 5,5% de U. El material resultante de la operación de cal-  
 cinación fué sometido a la operación sucesiva de reduc -  
 ción-oxidación tal como se expone en la solicitud J, tam-  
 bién en tramitación, antes de su empleo en el procedimien-  
 to de reformado.

CONDICIONES DE TRABAJO

Alimentación de nafta	13,62 l/h
Alimentación de vapor de agua	24,5 l/h
Alimentación de gas pobre	16.980 l/h
	H <sub>2</sub> 64,7
	CO 10,4

342136<sup>CO</sup>



	CO <sub>2</sub>	16,3
	CH <sub>4</sub>	8,6
	Temp. de entrada	550°C.
	Temp. de salida	601°C
5	Presión	10,5 Kg/cm <sup>2</sup> .
	Relación de operación	0,0287

RESULTADOS

Gas producido 33.960 l/h.

Análisis:

10	H <sub>2</sub>	41,9%
	CO	4,3%
	CO <sub>2</sub>	19,5%
	CH <sub>4</sub>	34,3%

La reacción es térmicamente neutra.

15

EJEMPLO 2

Se reformó con vapor de agua un material de alimentación de nafta LDF 115, en las condiciones que se exponen a continuación. La velocidad de introducción del material de alimentación fué ajustada para obtener la máxima velocidad de conversión sin pérdida en ningún caso.

20

CATALIZADOR

Gránulos de corindón de 4 mm. impregnados con nitratos mixtos de níquel y uranio y calcinados para dar la composición siguiente, representando las cifras utilizadas las proporciones de los respectivos óxidos presentes.

25

Ni	23%
U	10%
Al	67%

342136

30



INSTALACION

Tubo de reacción de 5,08 cm. x 3 m. de largo, que contenía 5,52 l. de catalizador.

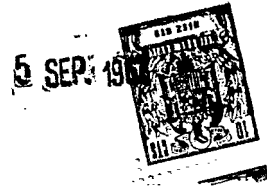
		<u>GAS RICO</u>	<u>GAS RICO DEL DISPOSITIVO RAPIDO DE REACCION.</u>
5	Alimentación de nafta	2500 kg/h/m2.	11.500 kg/h/m2.
	" de vapor de agua	2 kg/kg.	2 kg/kg.
	Gas pobre	Nada	0,62 m3/l.
10	Temp. de entrada	500°C.	500°C.
	Temp. de salida	525°C	550°C
	Presión	14 kg/cm2.	14 kg/cm2.
	Análisis		
		H <sub>2</sub> 24%	27%
		CH <sub>4</sub> 55%	51%
15		CO 1%	2%
		CO <sub>2</sub> 20%	20%
	Horas de trabajo	250	500
	Azufre en el mat. de alimentac.	0,1 p.p.m.	0,1 p.p.m.
	Efecto calorífico neto	Neutro	Exotérmico
20	Relación de operación	-	0,007

EJEMPLO 3

Se llevó a cabo un procedimiento de reformado bajo las siguientes condiciones:

25 CATALIZADOR

Tanto en la producción de gas pobre como en la de gas rico fué utilizado un catalizador preparado como sigue. Gránulos de corindón fueron impregnados con nitratos mixtos de níquel y uranilo, y calcinado a 500°C, y finalmente embebidos o maceados en potasa cáustica, para -



dar una composición final de:

Ni	23,1%
U	5 %
Al	71,7%
K <sub>2</sub> O	0,2%

5

PRODUCCION DE GAS POBRE

Fué reformado material de alimentación de nafta LDF 115 con vapor de agua, en las condiciones que se exponen a continuación.

10

Alimentación de nafta	22,7 l/h.
Alimentación de vapor de agua	157,5 kg/h.
Presión	18,55 kg/cm <sup>2</sup> .

Análisis del gas pobre producido. H<sub>2</sub> 74,3 %

15

CH<sub>4</sub> 1,2 %

CO 3 %

CO<sub>2</sub> 21,5%

Temp. de entrada 500°C

Temp. de salida 760°C

20

El gas pobre producido fué enfriado para condensar el vapor de agua.

PRODUCCION DE GAS RICO

25

17.546 l. por hora del gas pobre seco producido como se ha expuesto anteriormente fueron extraídos y suministrados al aparato de reformado de gas rico, con material de alimentación y vapor de agua adicionales. La reacción fué exotérmica.

INSTALACION

30

Tubo de reacción de 5,08 cm. x 3 m. de largo que contenía 5,52 l. de catalizador.

342136



CONDICIONES DE TRABAJO

Alimentación de nafta	29,7 l/h.
Alimentación de vapor de agua	30,2 l/h.
Gas pobre	17.546 l/h.
Temperatura de entrada	503°C.
Temperatura de salida	585°C
Presión	17,5 kg/cm <sup>2</sup> .
Relación de operación	0,0002

RESULTADOS

Gas producido	43.865 l/h.
Análisis	H <sub>2</sub> 25,5%
	CH <sub>4</sub> 52 %
	CO 1 %
	CO <sub>2</sub> 21,5%

La reacción es exotérmica.

Se deducirá, por ejemplo, del Ejemplo 2, que utilizando un catalizador con la composición que se expone - en el Ejemplo (es decir, siendo las proporciones, expresadas en forma de óxidos, de 23% de Ni, 10% de U y 67% de Al) y un volumen del lecho de catalizador de 5,52 l., el máximo material de alimentación de nafta que podría ser convertido sin pérdidas en las condiciones que se exponen a continuación era el siguiente:

a). Cuando no se utilizó gas pobre en unión del material de alimentación de nafta:

2.500 kg/h/m<sup>2</sup>.

b). Utilizando gas pobre según el procedimiento - de la presente invención, tal como se ha indicado, de modo que la relación de operación = 0,007:

**342136**  
11500 kg/h/m<sup>2</sup>



Se deducirá también de este Ejemplo que el combustible hidrocarbonado fué convertido en un gas combustible rico a una velocidad sustancialmente más alta - utilizando, como se ha ilustrado, el procedimiento de esta invención. Además, el dispositivo de reacción y el catalizador de la reacción eran de tamaño y volumen convencionales, la temperatura era la misma que la utilizada en los procedimientos de reformado convencionales, y la calidad del gas producto era comparable con la del obtenido - en el procedimiento convencional.

Esta Solicitud,, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 22 de Junio de 1.966 bajo el número 27,929/66 y cognada el 22 de Febrero de 1.967 bajo el número 8446/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

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

1). Un procedimiento para la reforma de hidrocarburos con vapor de agua para producir un gas combustible que comprende hidrógeno, metano y óxidos de carbono, - procedimiento que comprende hacer reaccionar un gas pobre, tal como se define aquí, a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador de reformado de níquel-uranio, - tal como aquí se definen, con un material de alimentación de hidrocarburos y vapor de agua añadido, siendo tales las



condiciones de reacción y las proporciones de gas pobre -  
y de material de alimentación de hidrocarburos que la -  
Relación de Operación, tal como aquí se define, es de me-  
nos de 0,06, y de tal modo que la reacción es mantenida -  
5 en forma de una reacción sustancialmente exotérmica o en -  
un estado de sustancial neutralidad térmica, tal como aquí  
se define.

2). Un procedimiento según se reivindica en la -  
reivindicación 1, en el que la Relación de Operación es de  
10 menos de 0,03.

3). Un procedimiento según se reivindica en la  
reivindicación 2, en el que la Relación de Operación es -  
de menos de 0,01.

4). Un procedimiento según se reivindica en -  
15 cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que  
el gas pobre ha sido preparado reformando un material de -  
alimentación de hidrocarburos y vapor de agua a una tempe-  
ratura elevada y en presencia de un catalizador de refor-  
mado, para producir un gas que comprende hidrógeno y mo-  
20 nóxido de carbono.

5). Un procedimiento según se reivindica en la  
reivindicación 4, en el que solamente una parte del gas -  
pobre producido por el procedimiento de reformado es hecho  
reaccionar con material de alimentación de hidrocarburos y -  
25 vapor de agua, siendo mezclado después el gas producto, ob-  
tenido a partir de dicha reacción de parte del gas pobre -  
con material de alimentación de hidrocarburos y vapor de -  
agua, con sustancialmente el resto del gas pobre, para en-  
riquecer dicha parte restante sustancial del gas pobre.

30

29.8.67.

- 33 - 342136



5 6). Un procedimiento según se reivindica en -  
cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que  
las condiciones de reacción del gas pobre con el material  
de alimentación de hidrocarburos y el vapor de agua en pre-  
sencia del catalizador de reformado de níquel-uranio son -  
tales que no tiene lugar sustancialmente ningún descenso  
de temperatura a medida que los reaccionantes atraviesan  
el lecho de catalizador.

10 7). Un procedimiento según se reivindica en -  
cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que  
el catalizador de reformado de níquel-uranio ha sido pre-  
parado por un método que comprende la descomposición con-  
trolada de una sal de níquel de ácido carboxílico orgáni-  
co y opcionalmente, o alternativamente, de una sal de ura-  
nio de ácido carboxílico orgánico.

15 8). Un procedimiento según se reivindica en -  
cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que  
el catalizador ha sido preparado por un método que compren-  
de las operaciones de someter el compuesto o compuestos de  
20 uranio a dos o más ciclos de reducción-oxidación, constan-  
do cada uno de dichos ciclos de una operación de reducción  
en presencia de un gas reductor, seguida de una operación  
de oxidación en presencia de un gas oxidante, siendo lle-  
vados a cabo dichos ciclos en condiciones tales que la -  
25 temperatura de reacción no excede de 600°C durante nin-  
guna de las operaciones de reducción, ni de 500°C, duran-  
te ninguna de las operaciones de oxidación

30 9). Un procedimiento según se reivindica en -  
cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que  
el contenido de níquel del catalizador es de menos de 50%  
en peso.



10). Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción del gas pobre con el vapor de agua y el material de alimentación de hidrocarburos es llevada a cabo a una presión de desde 5 a 20 atmósferas.

11). Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción del gas pobre con el vapor de agua y el material de alimentación de hidrocarburos es llevada a cabo a una temperatura de desde 350°C a 700°C.

12). Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas pobre comprende no más de 9% en peso de metano, basado en el peso en seco del gas pobre.

13). Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de alimentación de hidrocarburos comprende una nafta.

14). Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material de alimentación de hidrocarburos consta de hidrocarburos que tienen un número medio de átomos de carbono por molécula de dos o más.

15). Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 13 o en la reivindicación 14, en el que el número medio de átomos de carbono es de 6 a 7.

16). Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15, en el que la relación del número de moléculas de vapor de agua al número de moléculas de hidrocarburo, que se hacen reaccionar -



conjuntamente para producir el gas pobre, está en el -  
intervalo de 1,5 a 5,5.

17). Un procedimiento según se reivindica -  
en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 16, en el que  
5 la relación global del número total de moléculas de vapor  
de agua empleadas en la producción del gas pobre y en la  
reacción del gas pobre con el material de alimentación de  
hidrocarburos al número total de moléculas de hidrocarburo  
utilizadas en las dos operaciones del procedimiento se en-  
10 cuentra entre 1,0 y 2,5.

18). Un procedimiento de reforma en dos fases  
para la producción, a partir de vapor de agua y de un ma-  
terial de alimentación de hidrocarburos, de una mezcla de  
gases combustible que contiene hidrógeno, metano y óxidos  
15 de carbono, procedimiento que comprende hacer reaccionar -  
vapor de agua con material de alimentación de hidrocarburo-  
ros, a temperaturas elevadas y en presencia de un catali-  
zador de reformado, para producir un gas pobre, tal como -  
se define aquí, y después hacer reaccionar el gas pobre -  
20 así producido con vapor de agua y material de alimentación  
de hidrocarburos adicionales, a temperaturas elevadas y en  
presencia de un catalizador de reformado de níquel-uranio,  
tal como se ha definido aquí, para producir una mezcla ga-  
seosa combustible que comprende hidrógeno, metano y óxidos  
25 de carbono, seleccionándose y controlándose las condiciones  
de reacción y las proporciones de material de alimentación  
de hidrocarburos y de vapor de agua utilizados en la reac-  
ción de la primera fase y en la reacción de la segunda fa-  
se, respectivamente, de tal modo que la Relación de Opera-  
30 ción, tal como se ha definido en la Memoria, es de menos -



de 0,06, y de tal modo que la reacción de la segunda fase es mantenida en forma de una reacción sustancialmente - exotérmica, o en un estado de equilibrio térmico sustan - cial, tal como aquí se define.

5                   19). Un procedimiento para enriquecer un gas com bustible pobre, tal como aquí se ha definido, procedi - miento que comprende dividir dicho gas pobre y hacer reac - cionar parte de dicho gas pobre con vapor de agua y un ma - terial de alimentación de hidrocarburos, a temperaturas -  
10                   elevadas y en presencia de un catalizador de reformado - de níquel-uranio, tal como aquí se ha definido, siendo - tales las condiciones de reacción y las proporciones de - gas pobre con respecto al material de alimentación de - hidrocarburos, que la Relación de Operación, tal como aquí  
15                   se ha definido, es de menos de 0,06, y la reacción es man - tenida en forma de una reacción sustancialmente exotérmica, o en un estado de sustancial neutralidad térmica, tal como aquí se ha definido, siendo después mezclada la mezcla - gaseosa producto de dicha reacción con la parte restante -  
20                   sustancial de dicho gas pobre, para producir un gas combus - tible pobre enriquecido.

                  20). Un procedimiento para la reforma de - hidrocarburos con vapor de agua para producir un gas - combustibile.

25                   Tal y como se ha especificado en la Memoria presente, cuyos dibujos se adjuntan, y con los fines que se han detallado.

30                   342136



Esta Memoria consta de treinta y siete hojas -  
y la presente, escritas a máquina por una sola de sus  
caras.

Madrid,

5 SEP. 1967

P.A.

5

Alberto de Elzaburu  
Por Fuder.

342136

R/C. 19/6



2 B

342136

342136

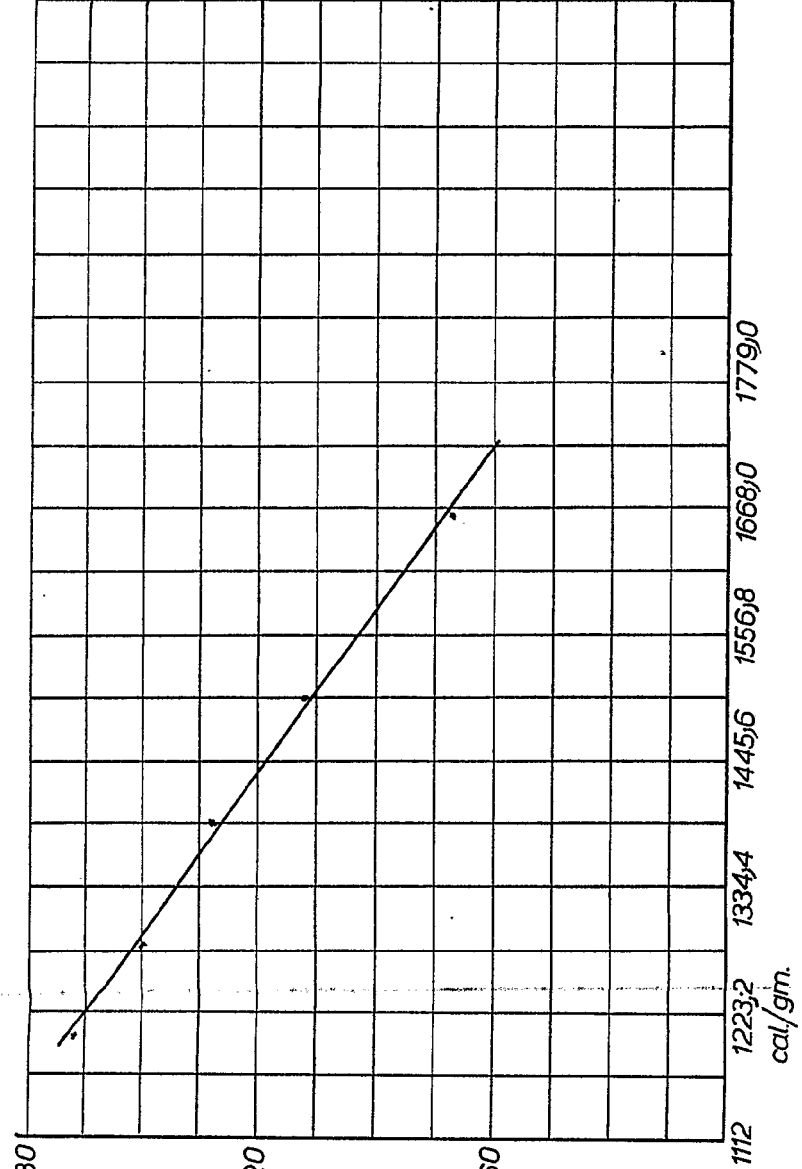


Fig. 3.

$a_3$

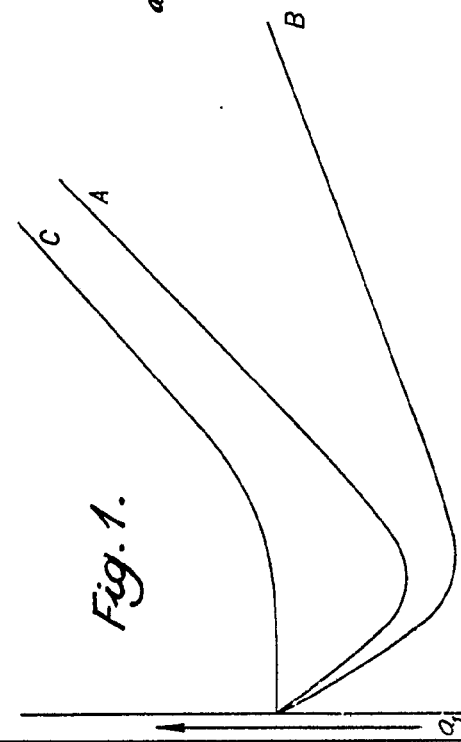


Fig. 1.

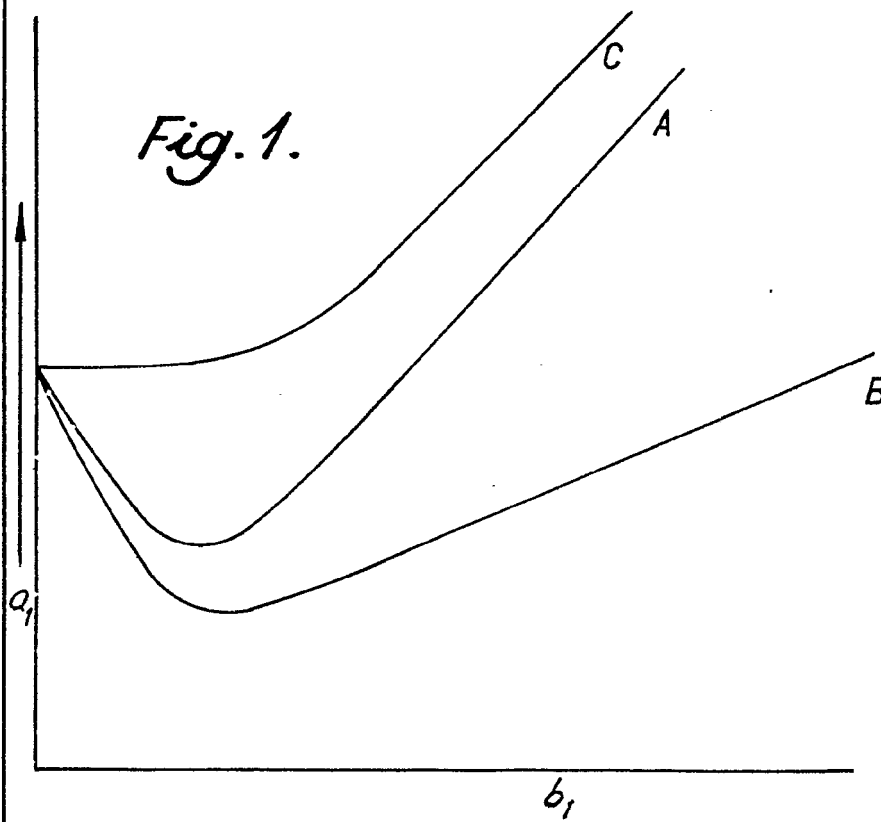
$b_1$

$b_3$

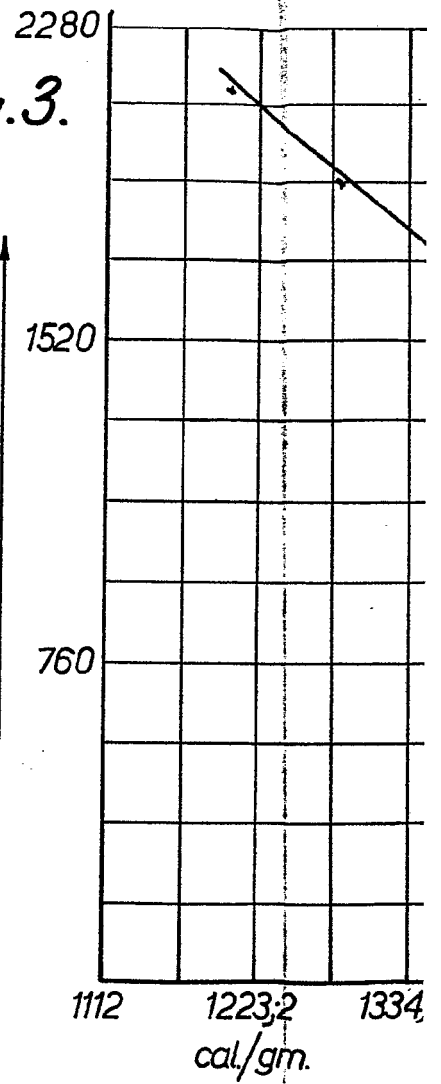
*Handwritten signature*

R/C 19/6

342136



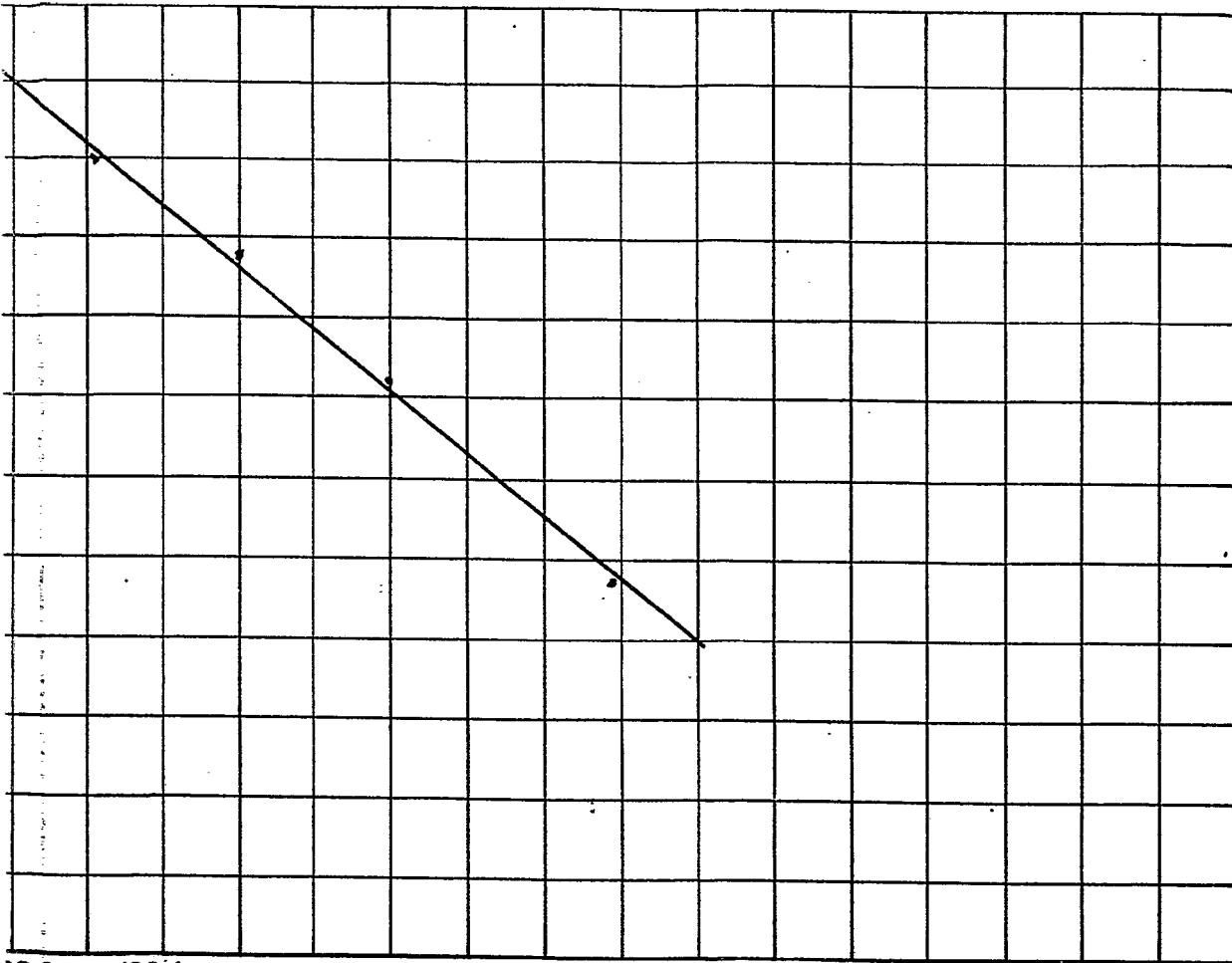
*Fig. 3.*



P-35578



26  
342136



33,2 1334,4 1445,6 1556,8 1668,0 1779,0  
gm.

—————→  
 $b_3$

*Auth.*

4-33310



II/VIII

THE GAS COUNCIL

R/c. 19/6

342136

342136

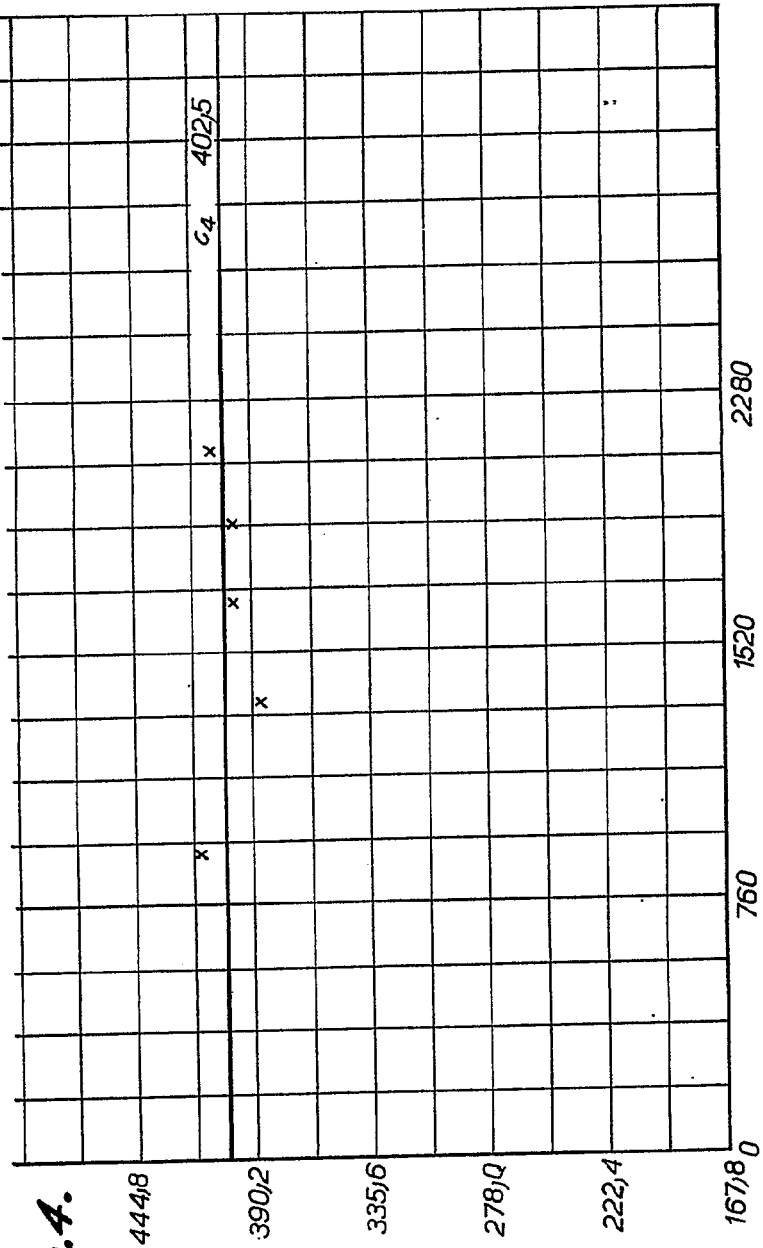


Fig. 4.

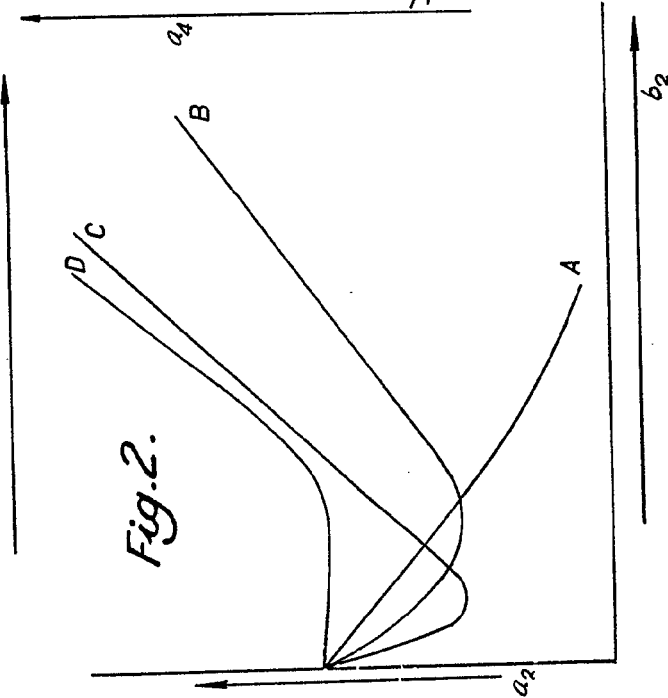
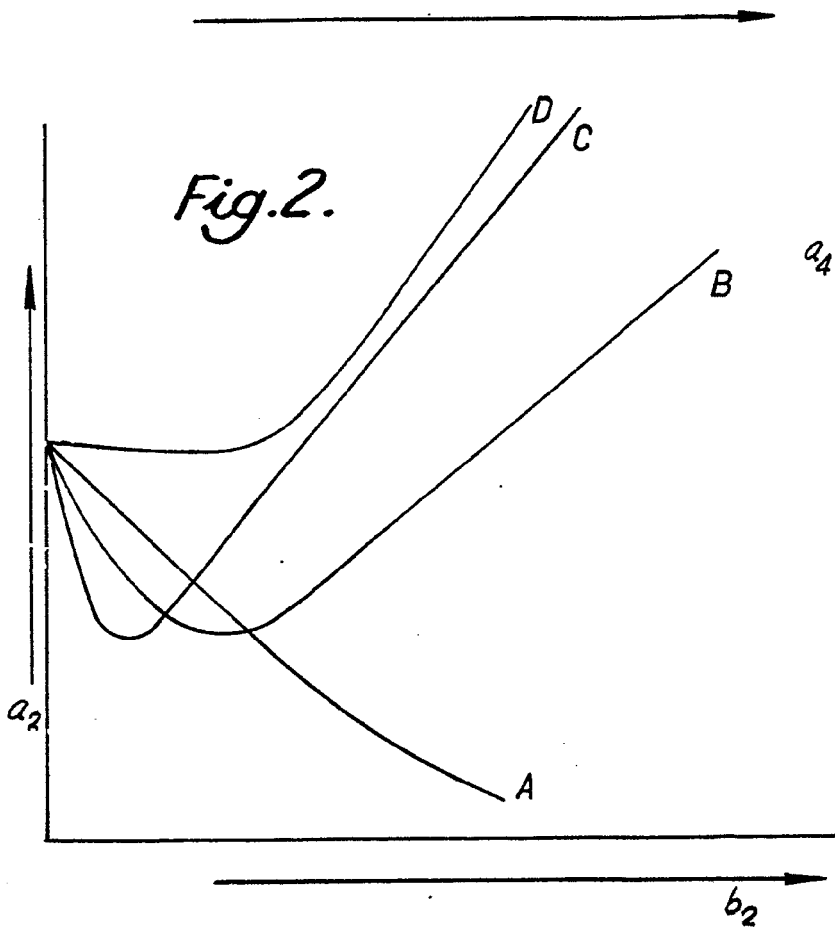


Fig. 2.

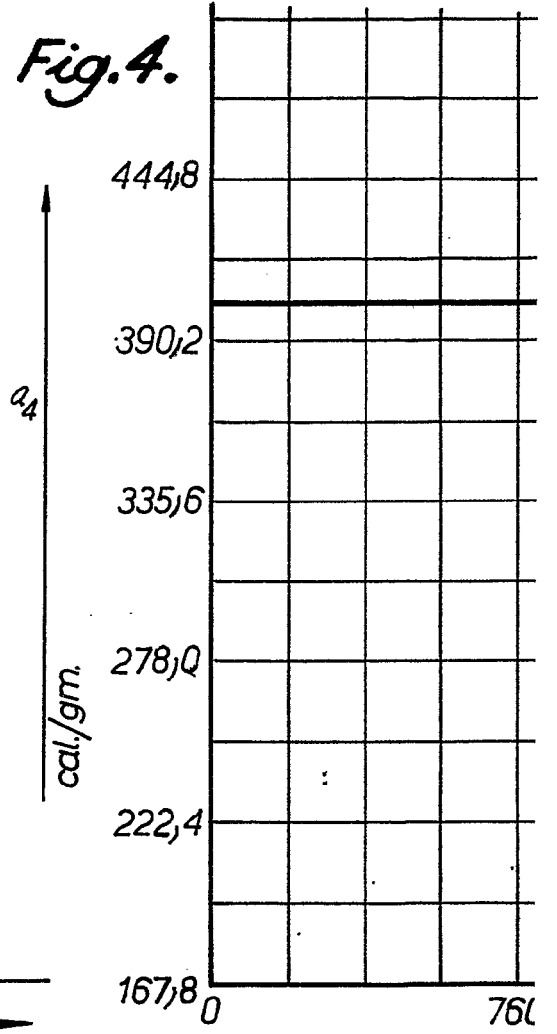
*Handwritten signature or initials.*

R/c. 19/6

342136



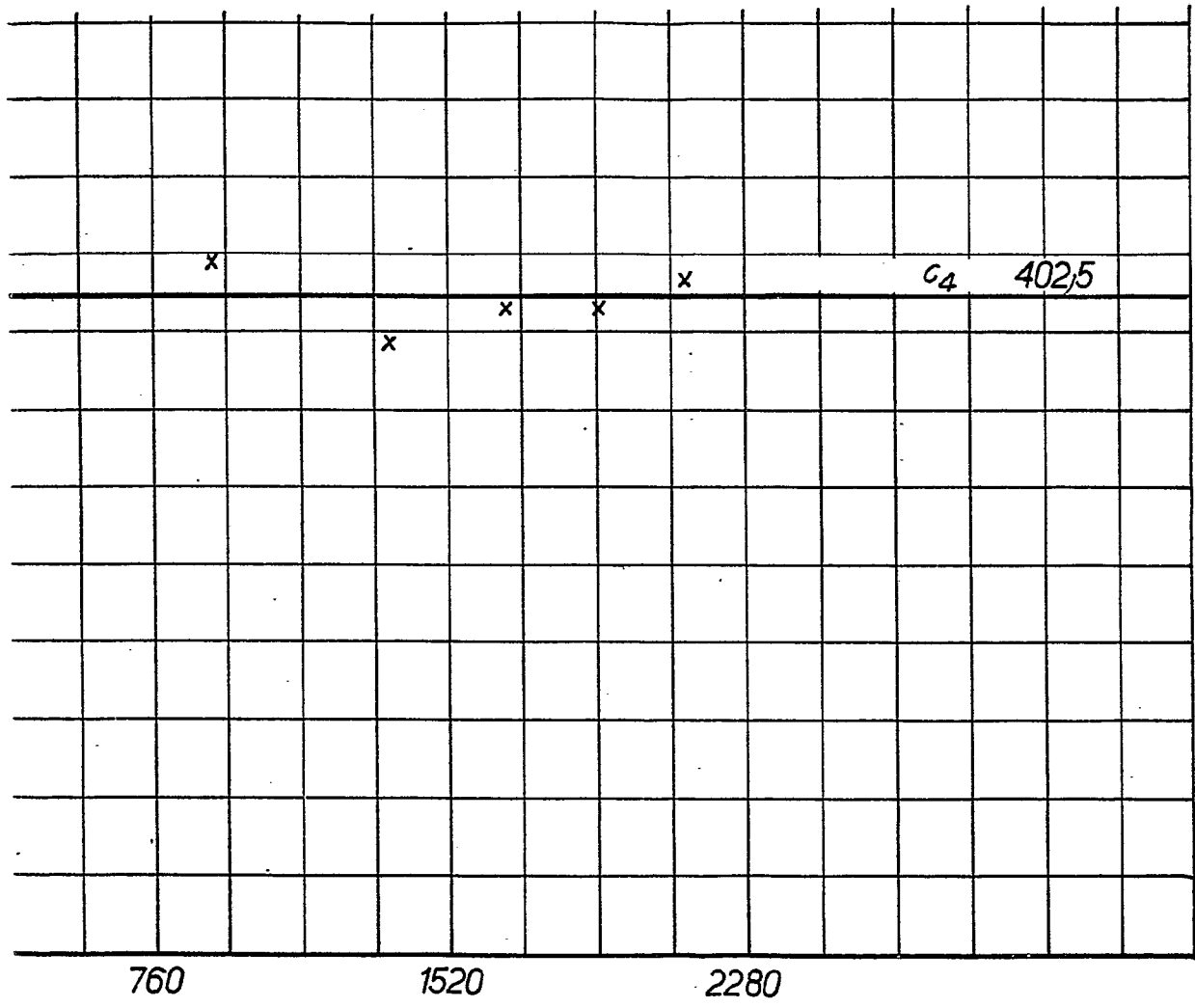
*Fig. 4.*



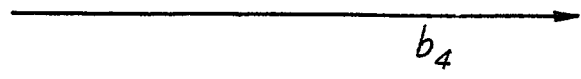
P-35570



342136



760                      1520                      2280

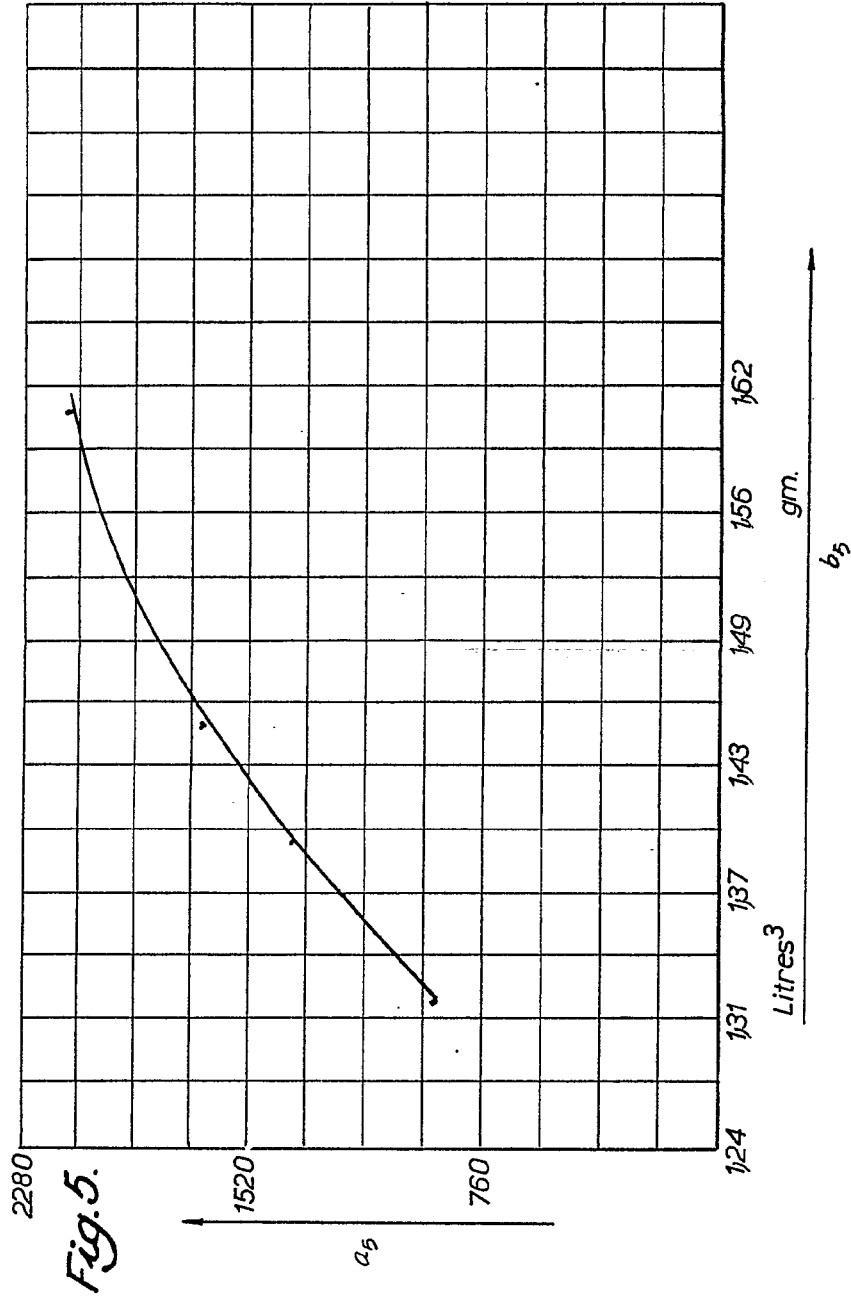


*Handwritten signature or initials*



342136

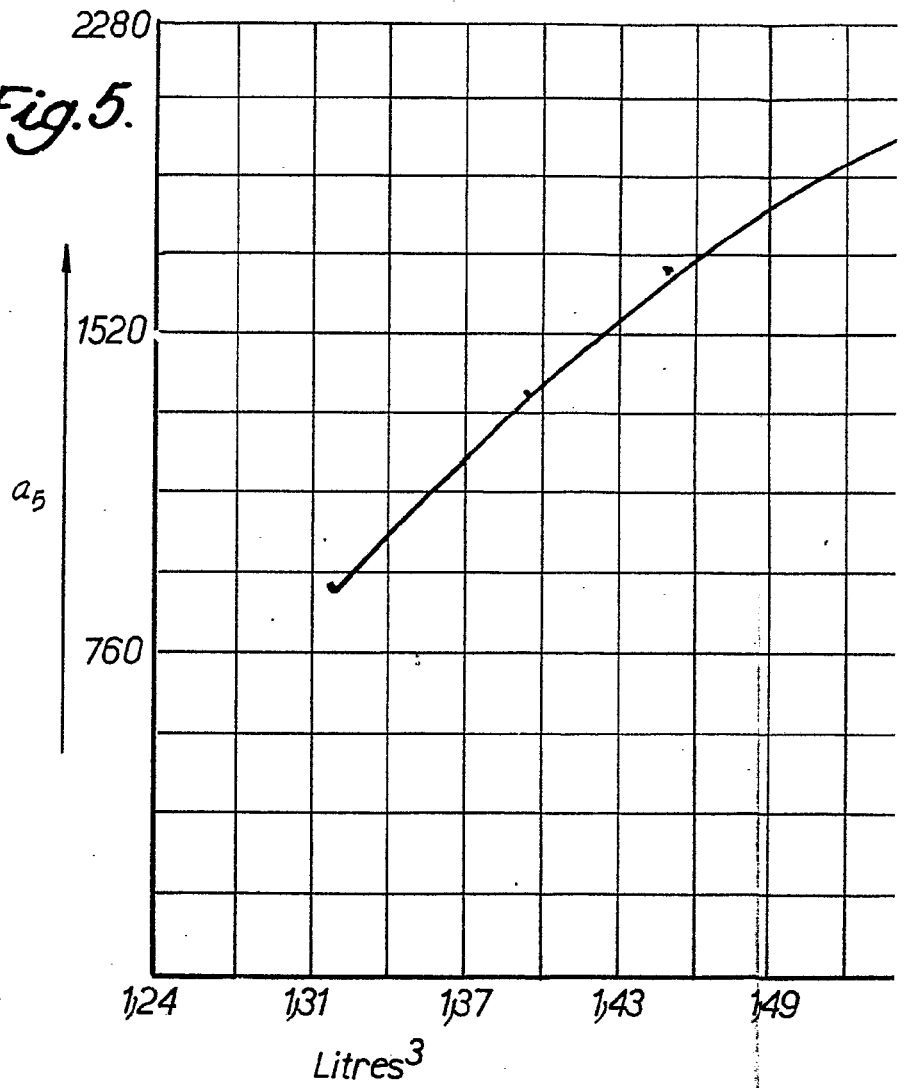
342136



*Clash*

342136

Fig. 5.

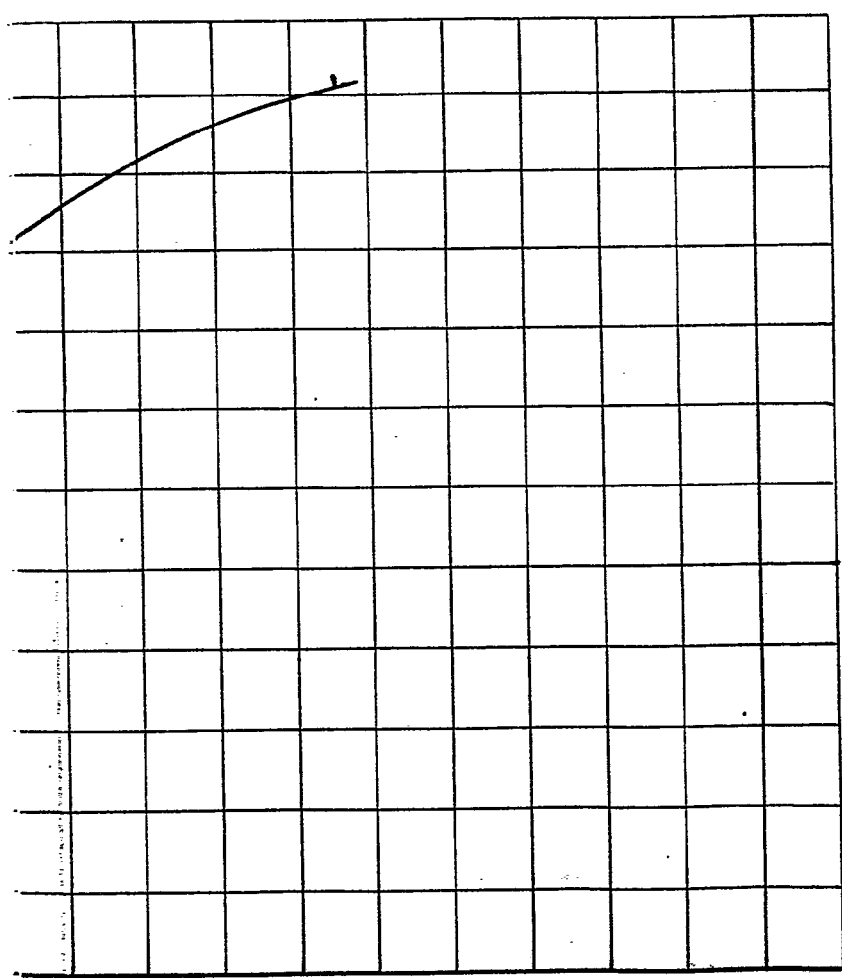


b5

P-35578



342136



149      156      162

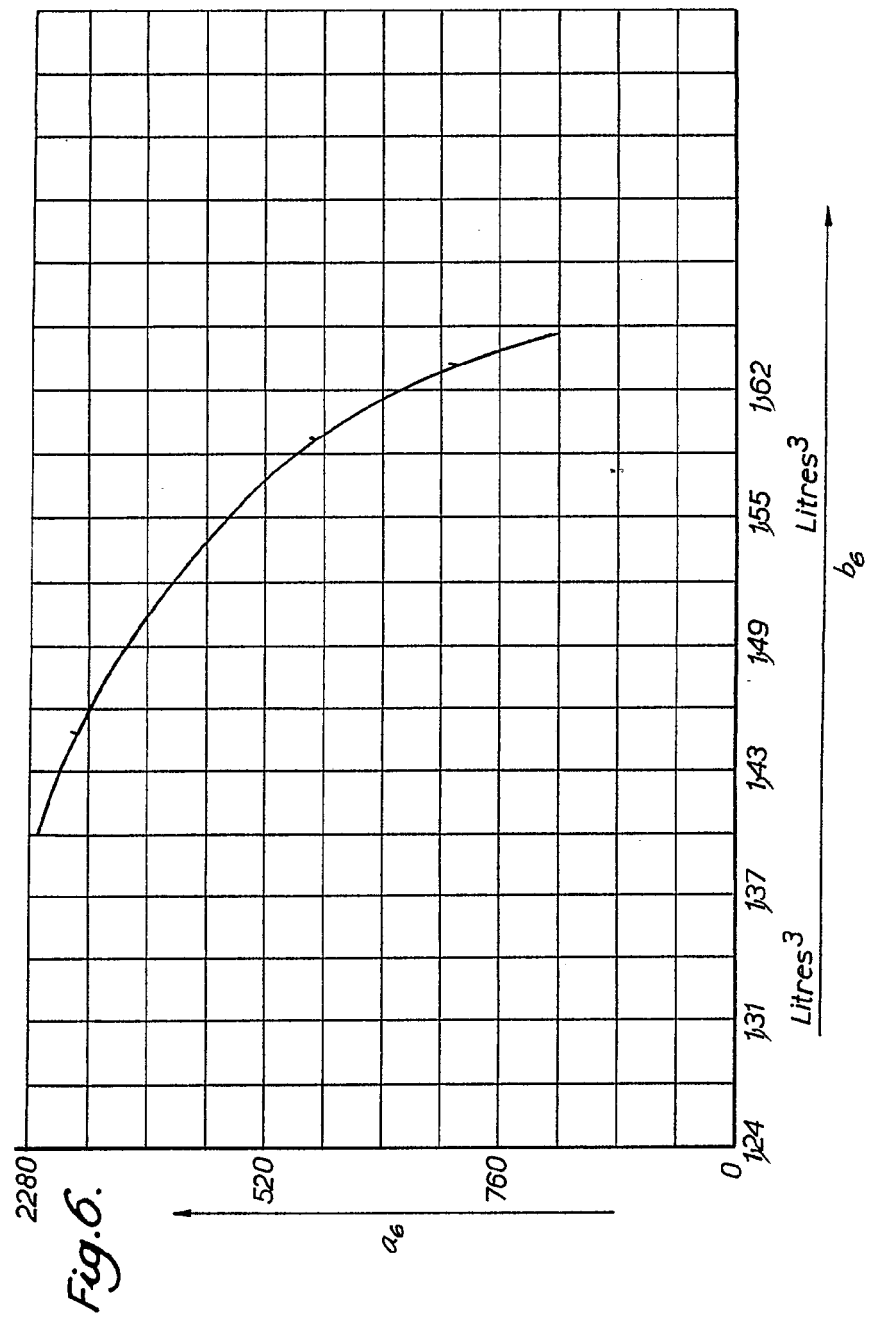
gm.

$b_5$



342136

342136

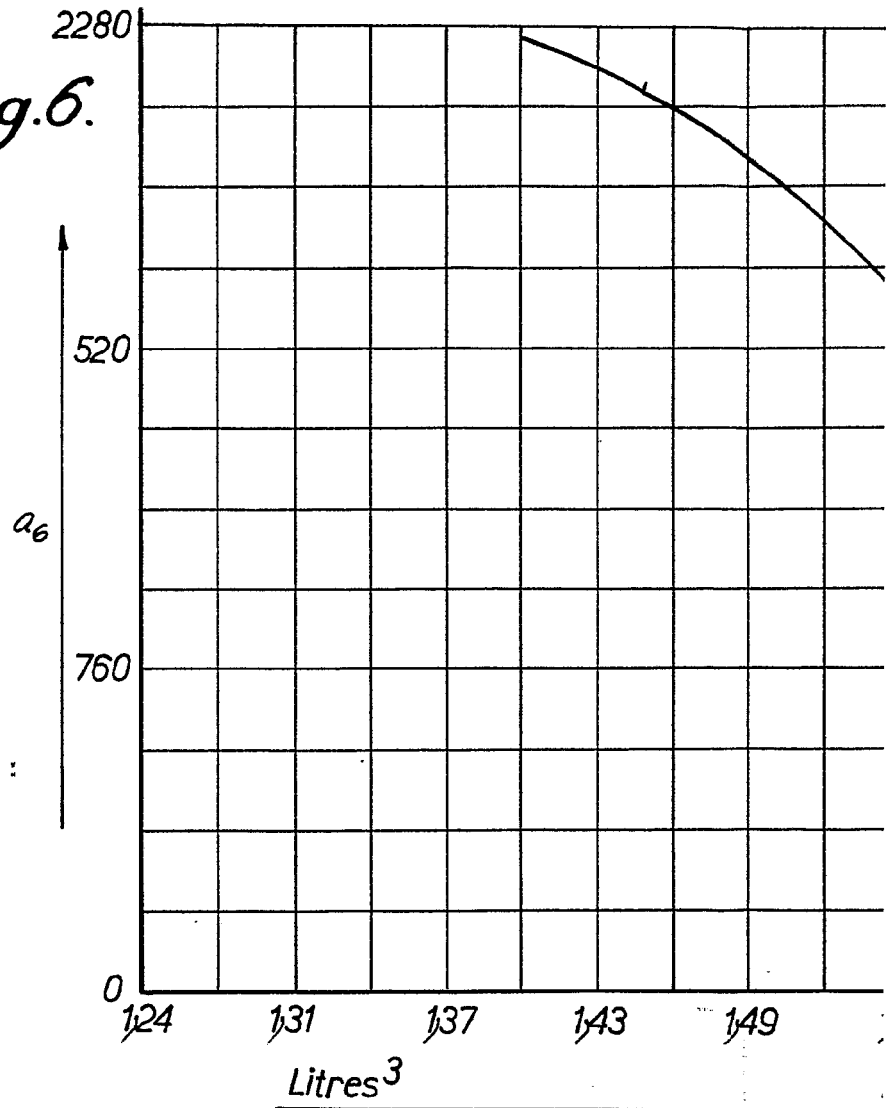


*Handwritten signature or initials.*

R/c. 19/6

342136

Fig. 6.

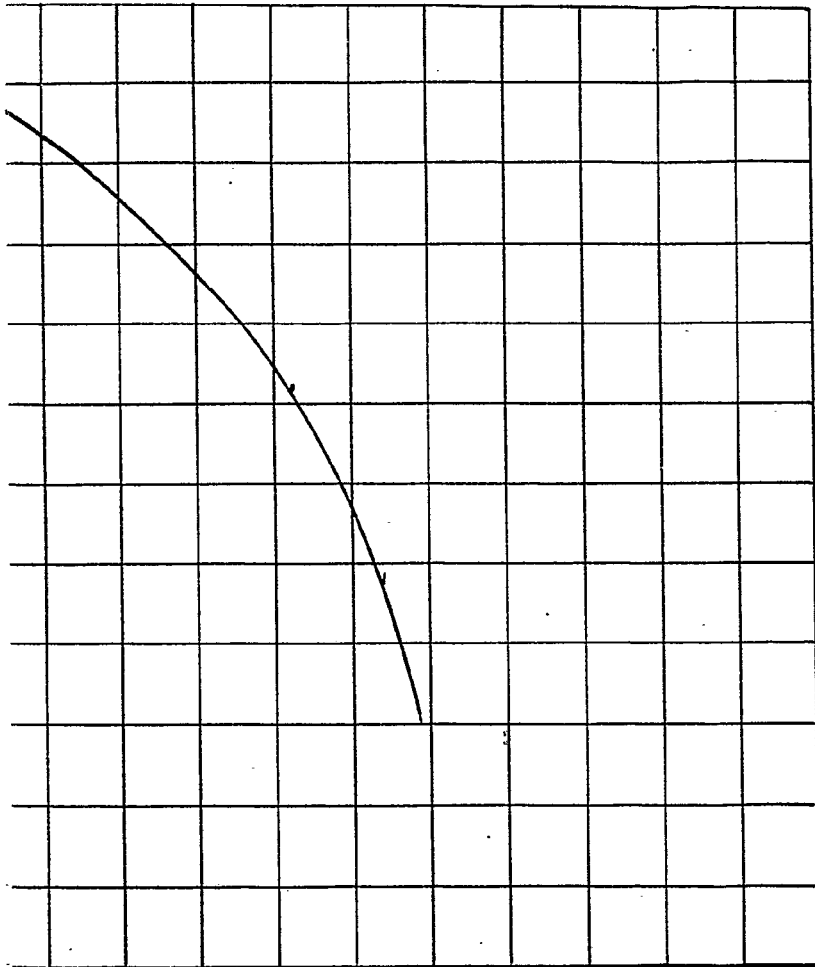


b6

P-35578



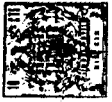
342136



149      155      162

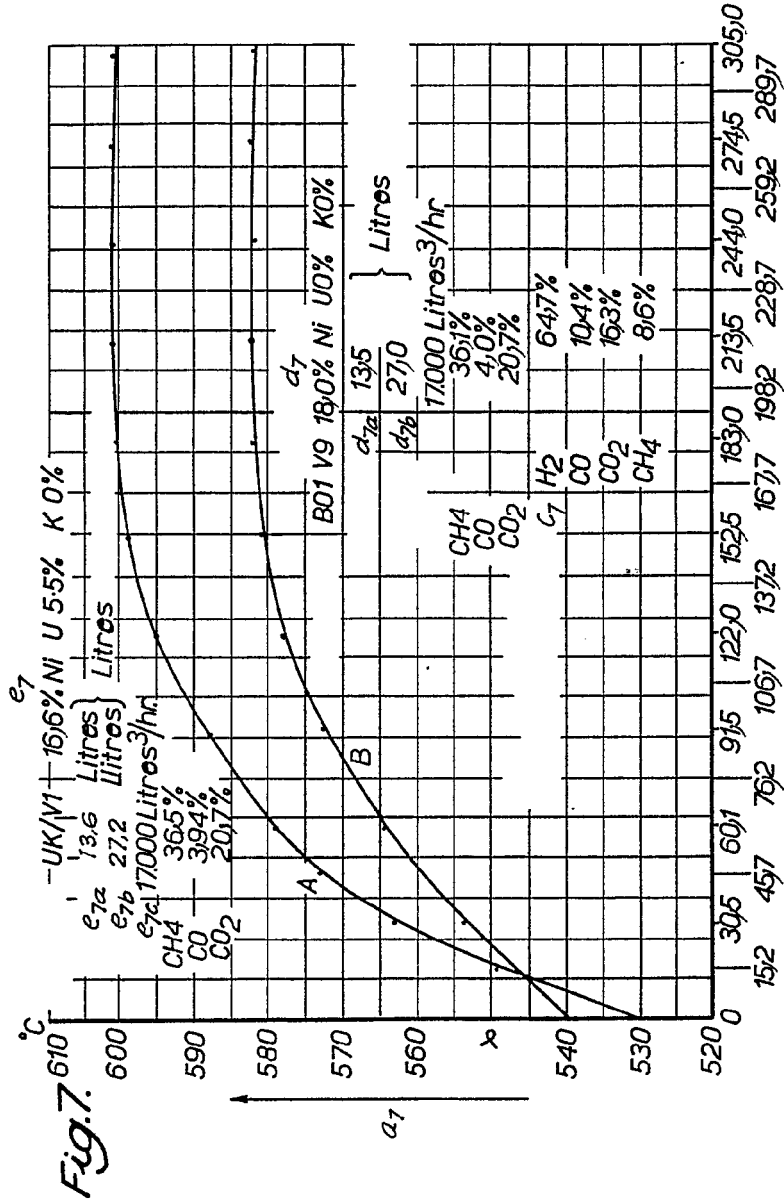
Litres<sup>3</sup>

b<sub>6</sub>



342136

342136

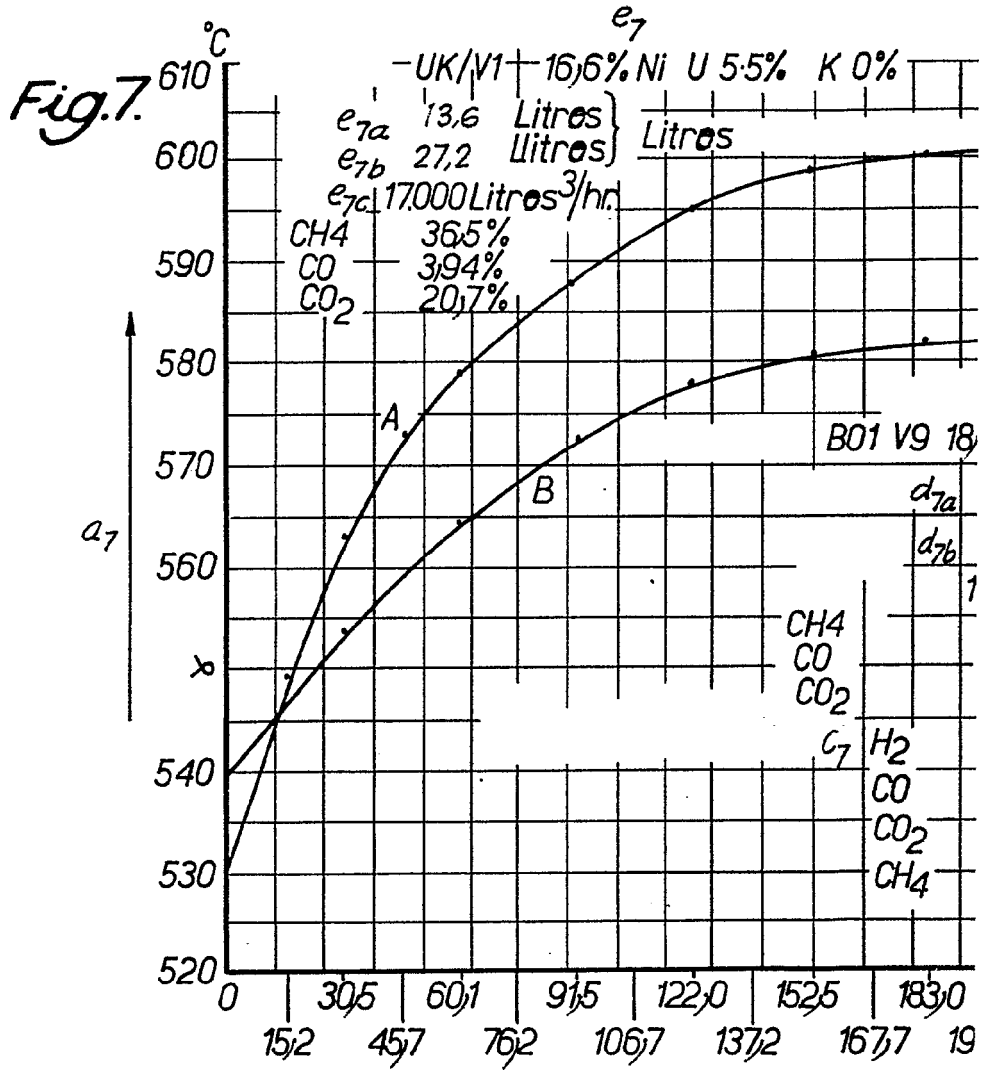


b7

*[Handwritten signature]*

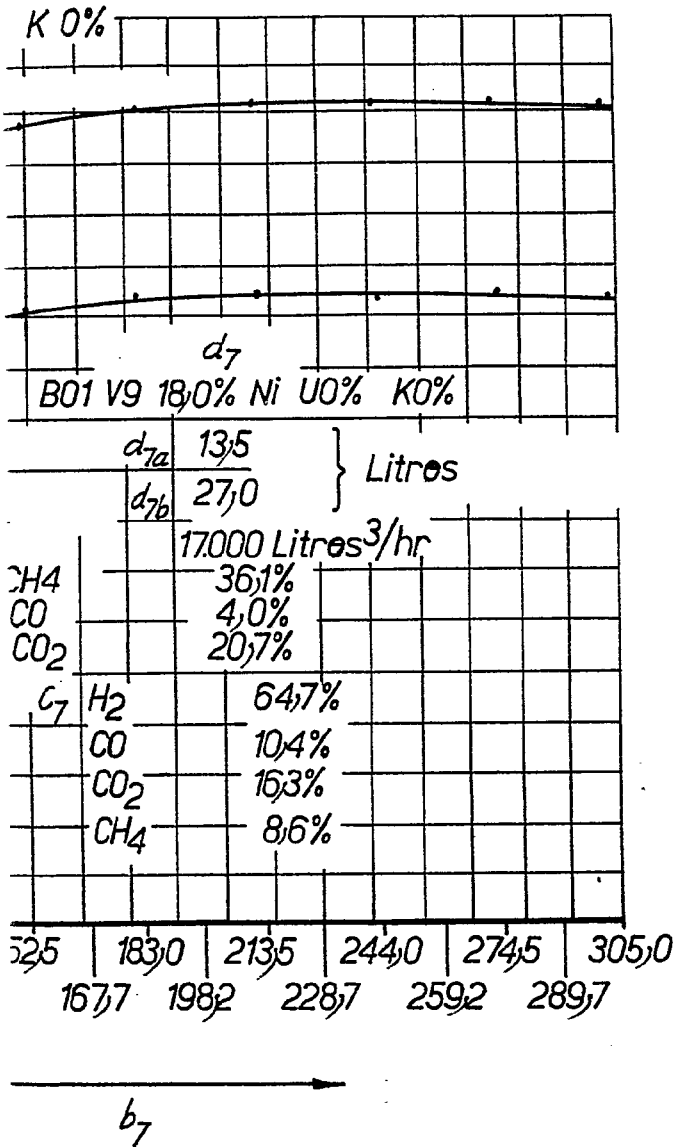
R/c. 1416

342136





342136



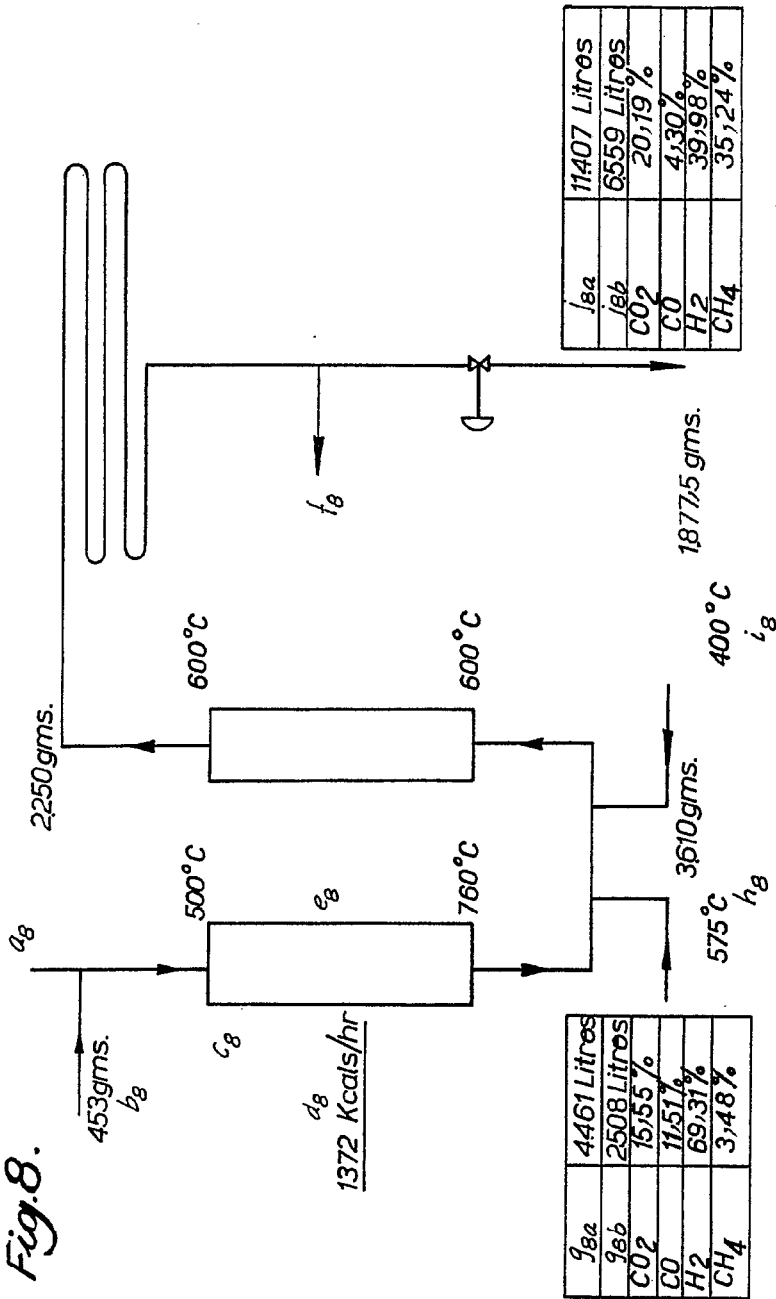
*[Handwritten signature]*



342136

342136

Fig. 8.

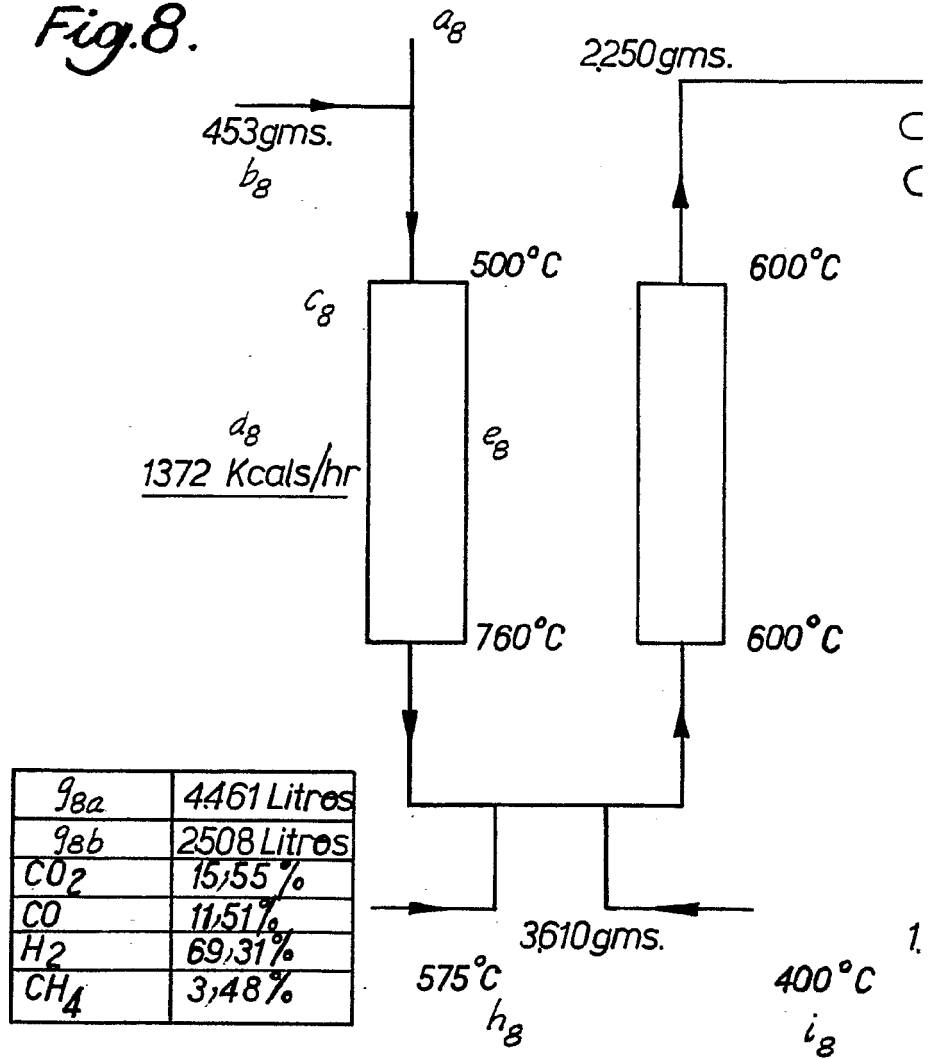


*Handwritten signature*

R/c. 19/6

342136

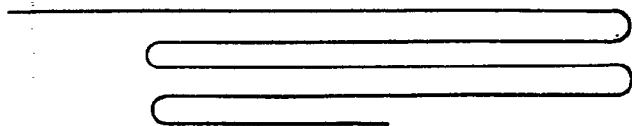
Fig. 8.



P-35578



342136



500°C

500°C

1877,5 gms.

400°C

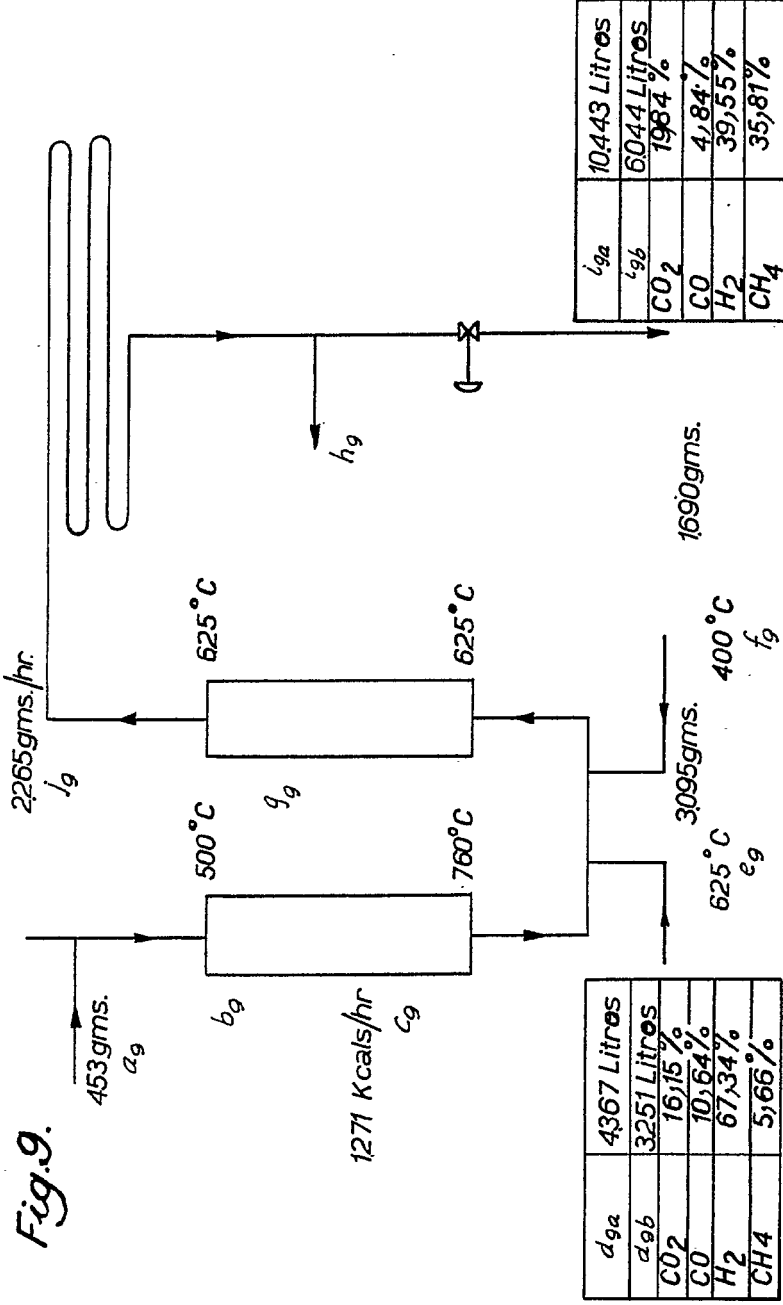
$i_g$

$i_{ga}$	11407 Litres
$i_{gb}$	6559 Litres
CO <sub>2</sub>	20,19 %
CO	4,30 %
H <sub>2</sub>	39,98 %
CH <sub>4</sub>	35,24 %



342136

342136

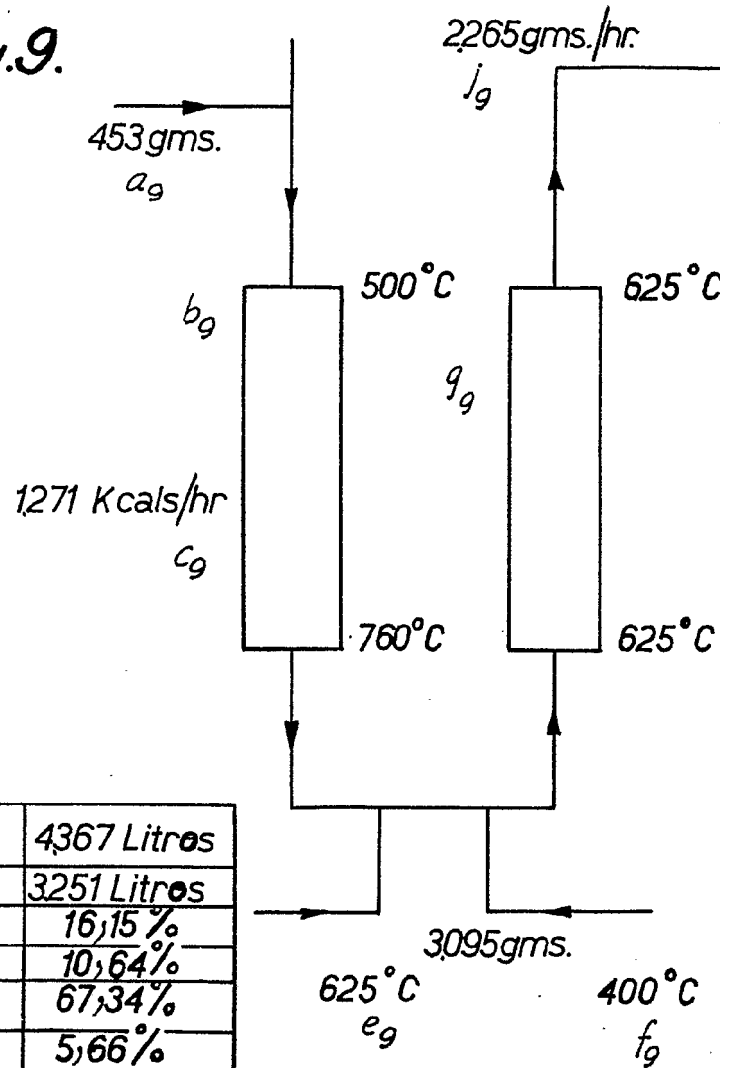


*[Handwritten signature]*

R/c. 19/6

342136

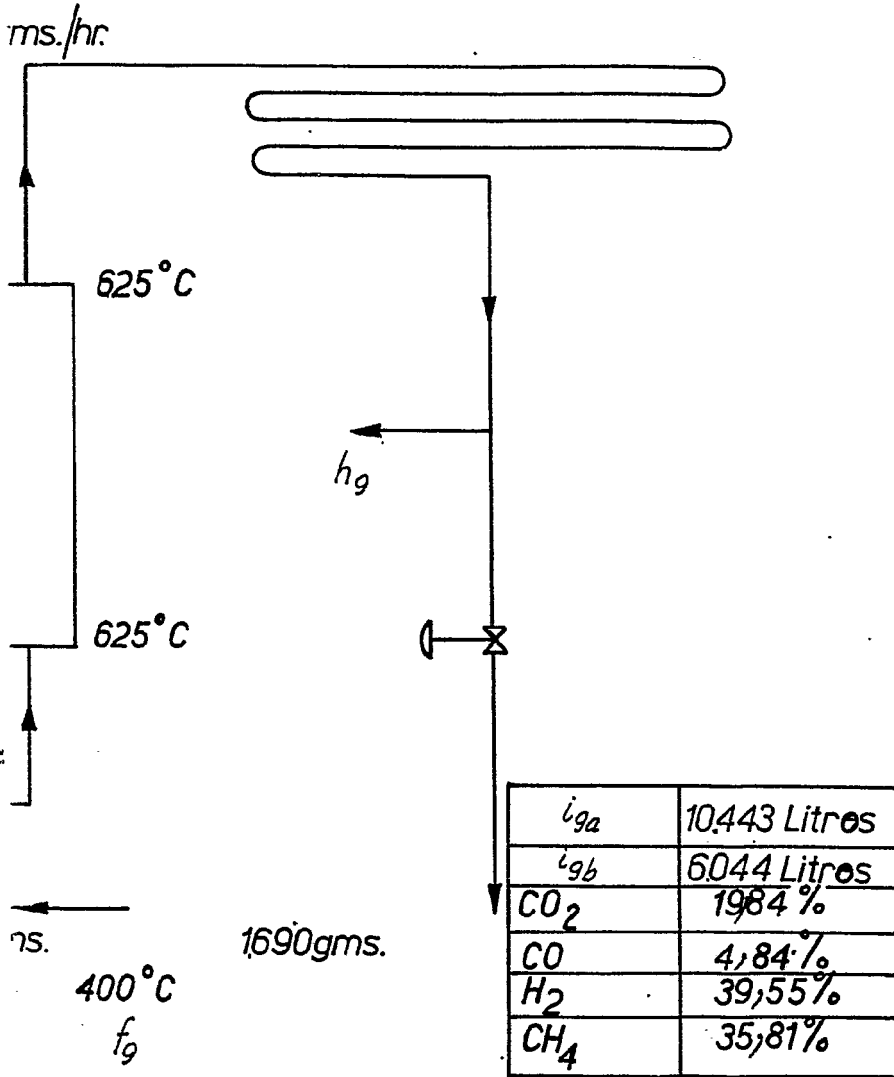
Fig. 9.



$d_{ga}$	4367 Litres
$d_{gb}$	3251 Litres
CO <sub>2</sub>	16,15%
CO	10,64%
H <sub>2</sub>	67,34%
CH <sub>4</sub>	5,66%



# 342136



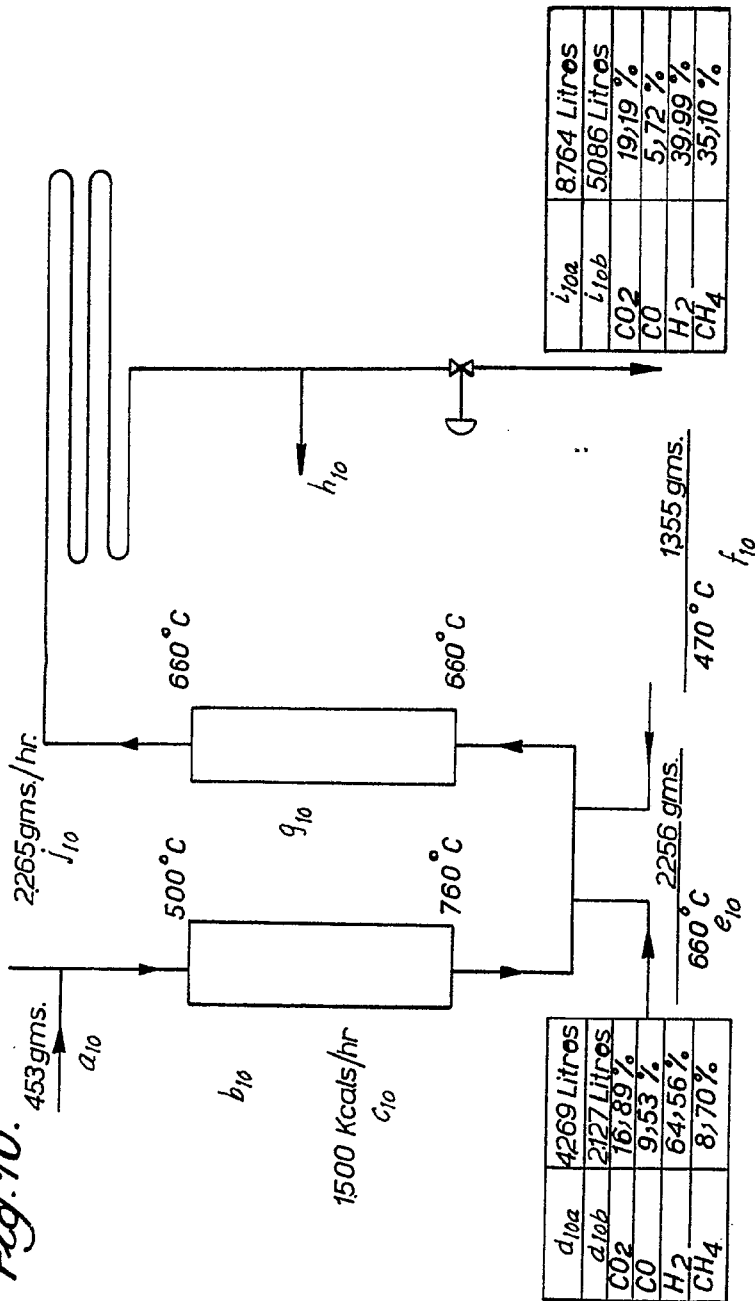
*[Handwritten Signature]*

Alberto G. Gonzalez  
 Ing. Químico

342136

342136

Fig. 10.

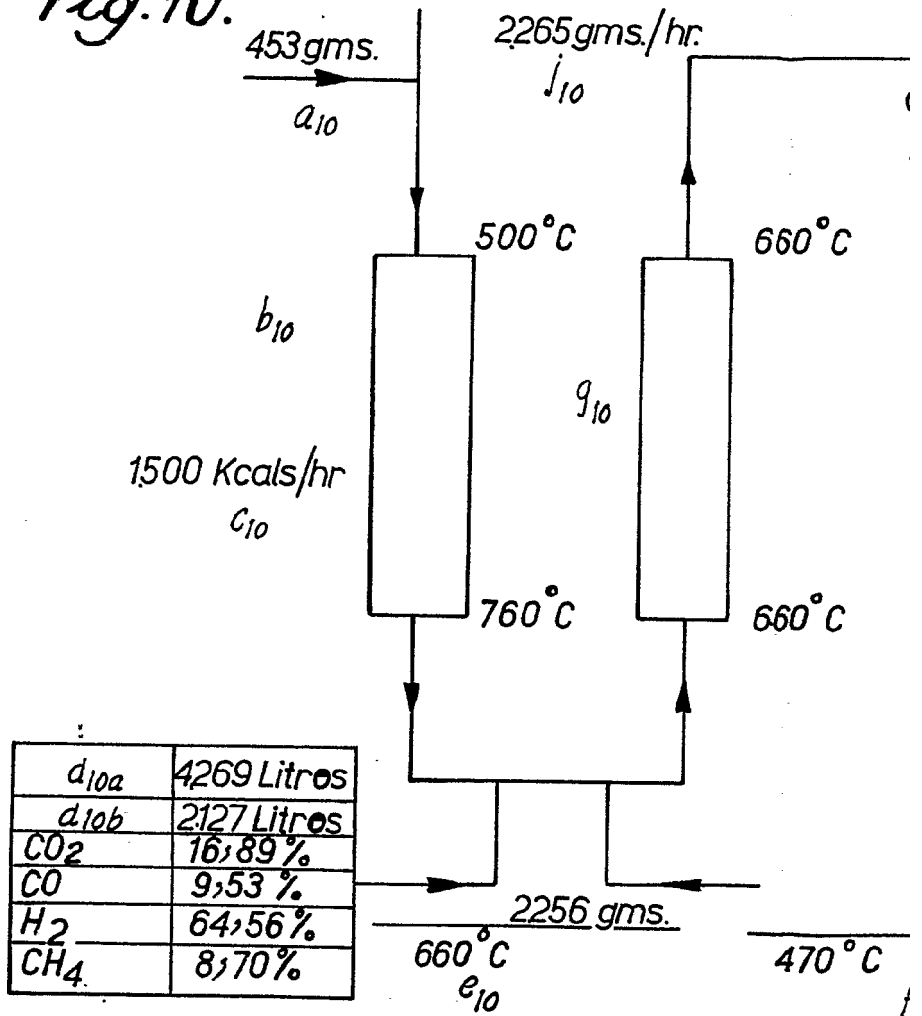


*Albert*

R/c. 19/c

342136

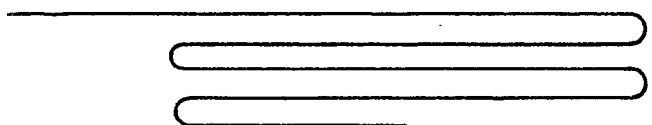
Fig. 10.



P-35572



342136



660°C

$h_{10}$

660°C



$i_{10a}$	8.764 Litres
$i_{10b}$	5.086 Litres
CO <sub>2</sub>	19,19 %
CO	5,72 %
H <sub>2</sub>	39,99 %
CH <sub>4</sub>	35,10 %

1355 gms.

470°C

$f_{10}$

*[Handwritten signature]*