



PATENTE DE INVENCIÓN

379058

Case 4632.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 01</u>
SUBCLASE <u>B</u>

# Memoria Descriptiva

sobre:

Aparato para reformar hidrocarburos gaseosos.

=====

*Solicitante:* MIDLAND-ROSS CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 55 Public Square, Cleveland, Ohio 44113, EE.UU. de A.

=====

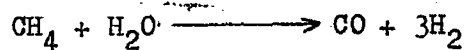
Este invento se refiere a un aparato para el reformado catalítico de hidrocarburos gaseosos. Dicho aparato de reformado puede utilizar vapor de agua y/o dióxido de carbono como oxidante de reformado.

5.

**POOR  
QUALITY**

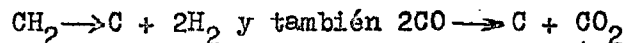


5. En el campo del reformado catalítico endotérmico de hidrocarburos gaseosos, tales como metano, gas natural, propano o vapor de nafta, para producir gas reformado que contiene CO y H<sub>2</sub>, el vapor de agua es el oxidante de reformado más comunmente empleado y en ocasiones se emplea CO<sub>2</sub>, o mezclas de vapor de agua y CO<sub>2</sub>. Las reacciones de reformado bien conocidas, basadas en el metano, son:

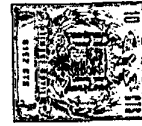


10. 
$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$$

15. El catalizador utilizado para dicho reformado es tradicionalmente un lecho consolidado de una masa muy porosa con un espesor nominal de 12,7 mm a 25,4 mm que contiene níquel, y dicho catalizador además de catalizar la reacción de reformado tiende también a catalizar las reacciones de deposición de carbono que siguen:



20. Para efectuar el reformado con vapor de agua y/o CO<sub>2</sub> como oxidante de reformado, es una práctica común utilizar una cantidad de vapor de agua y/o CO<sub>2</sub> considerablemente superior a la cantidad estequiométrica con el fin de evitar la deposición de carbono en el catalizador. La deposición de carbono en los poros del catalizador degradará físicamente la masa grumosa convirtiéndola en finos que bloquearán el flujo gaseoso a través del lecho catalítico haciendo impracticable el reformado a escala industrial. El reformado con un exceso considerable de vapor de agua y/o CO<sub>2</sub> evita este inconveniente, pero produce un gas reformado que contiene cantidades
- 25.



sensibles de vapor de  $H_2O$  y  $CO_2$  que, para muchas aplicaciones son componentes oxidantes indeseables.

5. El presente invento es el resultado de la investigación realizada en el reformado catalítico concebida para poder conseguir que tenga éxito el reformado estequiométrico durante tanto tiempo deseado, empleando vapor de agua y/o  $CO_2$  como oxidantes reformadores, sin encontrar una deposición perjudicial de carbono o la degradación del catalizador.

10. Según el invento, se proporciona un horno reformador que comprende: un alojamiento que tiene una boca de admisión de gas y una boca de salida de gas, partículas refractarias sueltas o grumos contenidos en el alojamiento, medios para calentar el alojamiento, y medios para alimentar un gas en la boca de admisión de gas, caracterizada porque un sensible número de las partículas o grumos tiene una dimensión de por lo menos el 20 % del tamaño de una dimensión interior del alojamiento.

15. Asimismo, según el invento, se proporciona un aparato para reformar hidrocarburos gaseosos en el que se introduce una mezcla prácticamente estequiométrica de gas hidrocarburo y oxidante reformador en un conducto que contiene grupos refractarios calientes; dicha mezcla se precalienta haciéndola pasar a través de una primera parte de dichos grumos; dicha mezcla se reforma haciéndola pasar a través de una segunda parte de dichos grumos; comprendiendo la mayor parte de los grumos de dicha segunda parte grumos que llevan un material catalítico y alcanzan una dimensión de tamaño de por lo menos el 20 % de la dimensión interna mínima en sección transversal del conducto.

20. En la única figura del dibujo adjunto se representa

379058

- 4 -



una modalidad ilustrativa de aparato, en cuya figura se ilustra una vista en alzado, en sección transversal, de un horno de reformado que emplea los principios del invento.

5. El horno reformador ilustrado se ilustra de un modo general indicado por el número 10 y tiene una caja exterior de acero 12 con revestimiento interior de ladrillo refractario aislante 14 con un soporte de bloque de aislamiento 16 para formar una pared de horno apropiado para funcionar a una escala de temperaturas del orden de 1.093,3°C a 1.204,4°C.

10. Las paredes del horno están equipadas con una pluralidad de quemadores de combustible 18 que dirigen el fuego a una cámara de combustión 20 definida por la pared de ladrillos refractarios 14. Los quemadores 18 reaccionan por medios (no ilustrados) ante un termopar de control de la temperatura del horno 22 para regular dicha temperatura del horno según sea necesario. El aparato dispone de una abertura o canal de llamas 24 para expulsar los gases gastados de la combustión de la cámara de combustión 20.

20. Situado en el interior de la cámara de combustión 20 se encuentra un tubo de catalizador 26 dispuesto verticalmente y fabricado de una aleación termoresistente. El tubo 26 se sostiene por su extremo superior por medio de una conexión de brida apropiada 28 y se expande por su extremo inferior por medio de un conjunto de prensaestopa 30.

25. Alojado en el interior del tubo 26 se encuentra un lecho catalítico 31 que comprende una pluralidad de partículas sueltas. La zona interior del tubo 26 se llena con partículas precalentadoras en grumos 32. La masa precalentadora 32 se sostiene sobre una rejilla 34 sujeta de una forma desmontable al extremo inferior del tubo 26.

30.



5. La región superior del tubo 26 se llena con partículas de grumos catalíticos 36. Un tubo de gas 38 se conecta al extremo inferior del tubo 26 para admitir la mezcla gaseosa que se ha de reformar. Un tubo de salida de gas 40 se sujeta al extremo superior del tubo 26.

10. El hidrocarburo gaseoso procedente de una fuente 42 y el oxidante reformador procedente de una fuente 44 se dosifican apropiadamente en la necesaria proporción mediante contadores 45 y se alimentan a una mezcladora 46 que se conecta a la boca de admisión de mezcla 38.

15. En la práctica, un gas hidrocarburo como puede ser el metano, propano, o vapor de nafta, se suministra desde la fuente de hidrocarburo 42 hasta la mezcladora 46. Un oxidante como puede ser vapor de agua ó  $\text{CO}_2$  se suministra en una proporción prácticamente estequiométrica, regulada por los contadores 45, desde la fuente 44 hasta la mezcladora 46 donde se mezclan el hidrocarburo y el oxidante. Los gases se alimentan entonces desde el tubo 38 al tubo de catalizador 26.

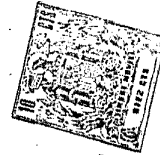
20. Los quemadores 18 dirigen el fuego a la cámara de combustión 20, elevando por lo tanto la temperatura del tubo de catalizador 26 dentro de la escala de  $982,2^{\circ}\text{C}$  a  $1.204,4^{\circ}\text{C}$ . A medida que se calienta el tubo de catalizador 26, la masa catalítica 36 y la masa precalentadora 32 se calientan indirectamente por radiación y conducción. Según se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, el término "catalítico" se define como la capacidad de acelerar una reacción de reformado entre un hidrocarburo y un oxidante.

25. Los gases que pasan a través del tubo se ponen primero en contacto con la masa precalentadora 32 donde la temperatura del gas se eleva a la temperatura de reacción. Una vez que

30.

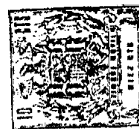
379058

- 6 -



los gases están a la debida temperatura, se ponen en contacto entonces con la masa catalítica 36 en la que el hidrocarburo y el oxidante reaccionan entre sí para formar agentes reductores tales como CO y H<sub>2</sub>. Los gases pasan entonces a través del tubo de salida 40 para emplearse según sea conveniente.

5. Se ha averiguado que se consiguen resultados inesperados si la masa del lecho catalítico 31 está compuesta por grupos o trozos de gran tamaño. Un número sensible de los grupos catalíticos 36 deberán tener por lo menos una dimensión del 20 % del tamaño del diámetro interior del tubo 26, en cuyo caso se produce una reacción eficiente. De una forma más particular, el hidrocarburo se puede reformar con vapor de agua a CO<sub>2</sub> en proporciones practicamente estequiométricas, mientras que en las operaciones de reformado anteriores al invento era necesario disponer de una cantidad considerablemente en exceso de vapor de agua a CO<sub>2</sub> con el fin de evitar la degradación de la masa catalítica 36. Por degradación se entiende que la masa catalítica se extruiría por la acción del carbono que se deposita en los poros durante la reacción si no se empleara una cantidad suficientemente en exceso de vapor de agua a CO<sub>2</sub>. Con preferencia, por lo menos la mitad de los grupos portadores de material catalítico deberán tener la dimensión citada, y en la modalidad más preferible del invento, practicamente todos los grupos citados deberán tener la dimensión mencionada. Aunque no se conocen exactamente las razones del porque los grupos de gran tamaño evitan la degradación trabajando en proporciones practicamente estequiométricas, se cree que operando con grandes grupos se tiene una distribución de temperatura más uniforme dentro del tubo 26. Siendo los grupos 36 de gran tamaño, las partículas individuales se ven ex-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- puestas directamente a la radiación emitida por el tubo 26 y por lo tanto se pueden beneficiar directamente de la fuente de calor. Además, la masa grumosa de este invento particular tiene una gran densidad, proporcionando de este modo una elevada conductividad térmica que, lógicamente da por resultado una mayor distribución del calor por todo el lecho 31. Otra característica adicional de este lecho catalítico 31 es que la superficie de los grumos 32 y 36 es muy regular, deshaciendo de este modo los chorros de gas a medida que pasan a través del tubo 26 de forma que los chorros se distribuyan más eficazmente por todo el tubo. Aunque el tubo de catalizador 26 ilustrado y descrito tiene una configuración tubular, se comprenderá que se pueden utilizar igualmente otras configuraciones. No pretendemos que el invento quede limitado por teoría particular alguna de operación.
- 5.
  - 10.
  - 15.

En un ejemplo de horno reformador 10, construido de acuerdo con los principios del presente invento, el tubo 26 empleado tenía un diámetro interior de 203 mm con un espesor de pared de 12,7 mm y una longitud general que daba 6,09 m de longitud eficazmente caliente dentro del horno.

- 20.

La masa grumosa precalentadora 20 en la región inferior del tubo de catalizador 17 se empleó para calentar la mezcla a la temperatura de reformado antes de que la mezcla se pusiera en contacto con la masa grumosa catalítica. La masa grumosa precalentadora utilizada puede consistir en un material refractario de óxido de aluminio con un 98 % a un 99 % de óxido de aluminio puro que se prepara fundiendo óxido de aluminio en un horno de arco eléctrico, enfriándolo, solidificándolo y triturándolo después en trozos de formas irregulares. Un ejemplo de un material refractario de óxido de

- 25.
- 30.



- aluminio de este tipo es el Alundum. El tamaño de grumo empleado se cribó en -76 mm y +50,8 mm para obtener un tamaño nominal de grumo de 50,8 a 76 mm. El óxido de aluminio refractario utilizado era un material refractario muy duro y relativamente pesado que tenía una cierta porosidad y era un buen conductor térmico. La densidad volumétrica del grumo de 50,8 a 76 mm nominales es de aproximadamente 1,60 kg por decímetro cúbico, lo cual es aproximadamente el doble de la densidad volumétrica del catalizador tradicional de reformado.
- 5.
10. La masa grumosa catalítica 22 en la región superior del tubo de catalizador 17 era la misma masa grumosa de Alundum de 50,8 a 76 mm nominales que la masa grumosa precalentadora, pero se había impregnado con níquel. El procedimiento de impregnación empleado era como sigue:
15. 1. Se mezcló una parte en peso de agua con 6 partes en peso de sal de nitrato de níquel. La fórmula química de la sal era  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .
2. Se calentó la mezcla de agua y sal a una temperatura de aproximadamente 65,5°C, a cuya temperatura la solución de nitrato de níquel es muy fluida, como el agua.
20. 3. Se sumergió la masa grumosa de Alundum en la solución caliente por espacio de 5 a 10 minutos y se secó.
4. Se secó la masa grumosa a una temperatura de 176,6°C por espacio de 1 hora para eliminar el agua libre y combinada.
25. 5. Se calcinó la masa grumosa a una temperatura de 398,8°C por espacio de 1 hora para convertir el nitrato de níquel en óxido de níquel.
6. Se repitieron las operaciones 3, 4 y 5.
- El procedimiento de impregnación anterior produce
30. una penetración del níquel a través de la masa grumosa de



Alundum, según se puede observar a simple vista cuando se rom-  
pe un grumo. Se llevaron a cabo pruebas de reformado en el  
horno reformador 10, utilizando un lecho de la masa grumosa  
precalentadora 32 extendiéndose hasta una altura de 2,43 m  
5. por encima del suelo interior del horno reformador, y un lecho  
de 3,65 m de altura de la masa grumosa catalítica 36 sobre el  
lecho de masa grumosa precalentadora. No es esencial que la ma-  
sa grumosa precalentadora se sitúe inmediatamente adyacente a  
la boca de admisión de gas. La masa grumosa precalentadora po-  
10. dría separarse ligeramente de dicha boca de admisión. Igual-  
mente, no es esencial que la masa grumosa precalentadora y la  
masa grumosa catalítica se sitúen inmediatamente adyacentes  
entre sí. Podrían estar algo separadas, pero para conseguir  
normalmente la utilización máxima de la longitud caliente de  
15. tubo, es preferible hacer la disposición según se ilustra.  
Durante todas las pruebas descritas más adelante, el tubo de  
catalizador 26 en el interior del horno reformador, se mantu-  
vo a una temperatura de aproximadamente 1.010°C cerca de la  
parte inferior hasta una temperatura de aproximadamente  
20. 1.065,5°C cerca de la parte superior.

Se efectuaron pruebas reformando gas natural de  
252 Kcal con CO<sub>2</sub> que se obtuvo de depósitos de almacenamien-  
to de CO<sub>2</sub> líquido provistos de evaporadores. A continuación  
se indican flujos gaseosos representativos alimentados en el  
25. tubo de catalizador y el análisis del gas basado en el volú-  
men del gas reformado, sobre una base húmeda:

Flujo de gas natural	43.400 litros/h.
Flujo de CO <sub>2</sub>	44.800 litros/h.
Análisis del gas reformado:	51,4 %
CO	47,1 %
H <sub>2</sub>	

30.



CO <sub>2</sub>	0,3 %
H <sub>2</sub> O	0,3 %
CH <sub>4</sub>	0,2 %
N <sub>2</sub> (por diferencia)	0,7 %

5. Después se llevaron a cabo pruebas de reforma que utilizando CO<sub>2</sub> más algo de vapor de agua en un proceso de elaboración en el que se utilizaba gas de reducción como oxidante reformador. El análisis representativo en volumen, sobre base húmeda, del gas de reducción utilizado era como sigue:

10.	CO <sub>2</sub>	26,9 %
	H <sub>2</sub> O	1,8 %
	CO	29,7 %
	H <sub>2</sub>	39,5 %
	CH <sub>4</sub>	0,8 %
15.	N <sub>2</sub> (por diferencia)	1,3 %

A continuación se indican flujos gaseosos representativos alimentados en el tubo de catalizador y el análisis en volumen del gas reformado, sobre base húmeda:

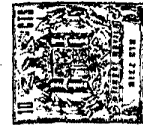
	Flujo de gas natural	42.420 litros/h.
20.	Flujo de gas de reducción	121.240 litros/h.

Análisis del gas reformado:

	CO	45,1 %
	H <sub>2</sub>	47,5 %
	CO <sub>2</sub>	2,0 %
25.	H <sub>2</sub> O	2,6 %
	CH <sub>4</sub>	0,8 %
	N <sub>2</sub> (por diferencia)	2,0 %

Finalmente se llevaron a cabo pruebas de reformado de gas natural de 252 Kcal con vapor de agua. A continuación se indican flujos de gas representativo alimentados en el tubo

30.



de catalizador y el análisis del gas basado en el volumen del gas reformado en una base húmeda.

Flujo de gas natural 35.000 litros/h.

Flujo de vapor de agua 36.400 litros/h.

5.

Análisis de gas reformado:

CO 1,1 %

H<sub>2</sub> 23,4 %

CO<sub>2</sub> 72,3 %

H<sub>2</sub>O 1,2 %

10.

CH<sub>4</sub> 1,0 %

N<sub>2</sub> (por diferencia) 1,0 %

En cada una de las pruebas anteriores, el horno reformador funcionó durante un cierto número de días en las condiciones indicadas y mostrar signos de que se produjera restricción en el flujo gaseoso en el tubo de catalizador. Después de cada experimento se detuvo el funcionamiento del horno, se dejó enfriar y se secaron las masas precalentadora y catalítica del tubo del catalizador y se inspeccionaron. La masa grumosa catalítica no mostró signos de deposición de carbono o degradación física.

15.

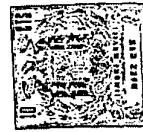
20.

Los regímenes de flujo gaseoso citados, cuando se efectúa el reformado con CO<sub>2</sub> o vapor de agua, se encuentran dentro de una escala muy práctica para obtener una buena economía a escala industrial. Se comprenderá que, aunque el invento se ha descrito con relación a un solo tubo de catalizador en el horno reformador, el invento es asimismo aplicable a una pluralidad de dichos tubos de catalizador dentro de un horno reformador.

25.

30.

Se comprenderá que esta descripción particular tiene la finalidad de servir de ilustración y que se pueden efectuar



379058

tuar diversos cambios sin desviarse del espíritu y alcance del invento.

NOTA

5.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su

10.

principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con el nº 821.582 de 5 de Mayo de 1969, acogiéndose por

15.

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 Patente de Invención por 20 años en España sobre: APARATO PARA REFORMAR HIDROCARBUROS GASEOSOS; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1.- Aparato para reformar hidrocarburos gaseosos, en el que se introduce una mezcla de gas hidrocarburo y oxidante reformador en un conducto que contiene grumos refractarios calentados; la mezcla se precalienta haciéndola pasar a través de una primera parte de los grumos; y la mezcla se refuerza haciéndola pasar a través de una segunda parte de los grumos, caracterizado porque una mezcla se introduce en el conducto que es practicamente estequiométrica y por ue la mayor parte de los grumos de dicha segunda parte comprenden grumos que llevan un material catalítico y que tienen una dimensión de un tamaño que corresponde por lo menos al 20 % de la dimensión mínima interna de la sección transversal del conducto.

25.

30.

2.- Aparato según la reivindicación 1, caracterizado

**POOR  
QUALITY**



379058

porque el conducto es un tubo de aproximadamente 203 mm de diámetro interior y porque los grumos tienen tales características que no pasan por una criba de 50,8 mm.

5. 3.- Aparato según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende una caja que tiene una boca de admisión de gas y una boca de salida de gas, partículas refractarias sueltas o grumos contenidos dentro de la caja, medios para calentar la caja, y medios para alimentar un gas en la boca de admisión de gas, teniendo un número sustancial de las partículas o grumos una dimensión de por lo menos el 20 % del tamaño de una dimensión interior de la caja.
10. 4.- Aparato según la reivindicación 3, caracterizado porque el citado número sustancial consiste por lo menos en la mitad de las partículas.
15. 5.- Aparato según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque dicho número de partículas tienen una dimensión de por lo menos el 20 % de la dimensión mínima de la sección transversal de la caja tomada en dirección transversal a la dirección del flujo de gas desde la boca de admisión hasta la boca de descarga.
20. 6.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 3-5, caracterizado por que por lo menos una parte de dichas partículas separadas son grumos de alúmina recubiertos de níquel.
25. 7.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 3-6, caracterizado porque los medios de alimentación de gas comprenden válvulas y una mezcladora, ajustadas para alimentar una mezcla estequiométrica de un hidrocarburo y un oxidante.
30. 8.- Aparato según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque dicha parte de la citada masa grumosa de alúmina revestida de níquel se encuentra más próxima a la boca de



salida de gas que una parte de las partículas más próximas a la boca de admisión de gas que consiste en una masa grumosa de alúmina sin tratar.

5. 9.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 3-8, caracterizado porque dichas partículas tienen una densidad estequiométrica de aproximadamente 1,60 kg por decímetro cúbico.

10. 10.- Aparato según la reivindicación 5, caracterizado porque la caja tiene una forma tubular conocida y porque las citadas partículas adyacentes al citado extremo de salida son partículas que llevan un catalizador.


15. 11.- Aparato según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación de longitud entre la parte que contiene la masa grumosa precalentadora y la parte que contiene masa grumosa catalítica es de por lo menos 2:3.

12.- Aparato según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación de longitud entre la parte que contiene la masa grumosa precalentadora y la parte que contiene la masa grumosa catalítica es de por lo menos 1:2.

20. 13.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 10-12, caracterizado porque la caja es un tubo con un diámetro interior de aproximadamente 200,3 mm y una longitud caliente efectiva de aproximadamente 6,09 m de cuya longitud aproximadamente 2,43 m contienen masa grumosa precalentadora y unos 3,65 m contienen masa grumosa portadora de catalizador, siendo el tamaño de los grumos el que determina un cribado entre -76 mm y +50,8 mm.

30. 14.- Aparato para reformar hidrocarburos gaseosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

28 FEB. 1958



379058

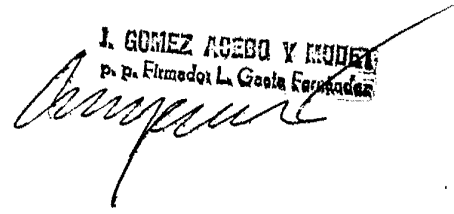
Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1958

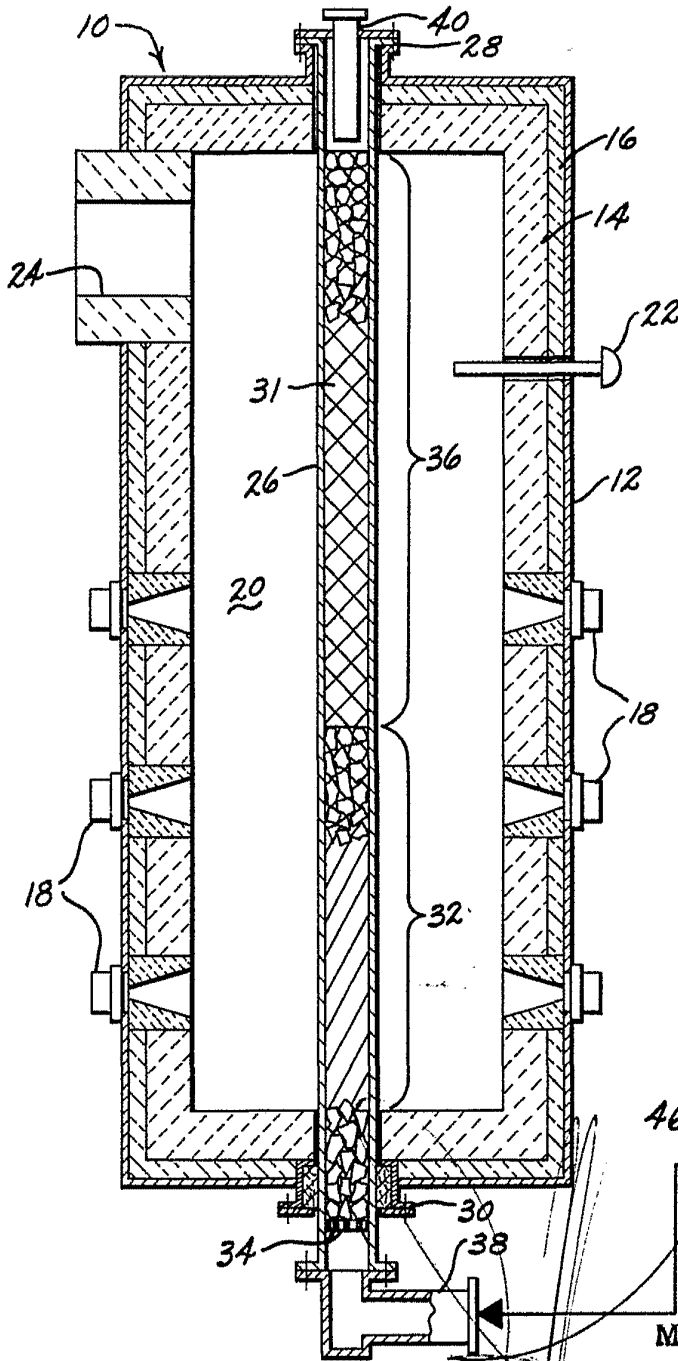
MIDLAND-ROSS CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
p. p. Firmador L. Gesta Fernández



379058

ESCALA  
VARIABLE



25 ABR. 1970

Madrid

J. GÓMEZ ACEBO Y MODINA  
p. Firmado: F. Hernández Rula