

401940

24 MAY 1972

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P.- 50.801

Case 1452

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

A nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

Int. Cl.: C 10 G

establecida en Ten UOP Plaza--Algonquin & Mt. Prospect Roads,
Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE REFORMACION CON VAPOR DE
AGUA"

(Clase Internacional ClOg)

401940

24



La presente invención se refiere al reformado de material de hidrocarburos, en presencia de vapor de agua, para producir productos de menor punto de ebullición. Más específicamente, la presente invención se dirige hacia el re-
5 formado de hidrocarburos con vapor de agua para producir un producto gaseoso rico en metano, particularmente muy adecuado para su utilización como un gas natural sintético (GNS), al que se conoce con frecuencia como "gas ciudad". El procedimiento se lleva a cabo catalíticamente, usando con preferencia una zona de reacción de lecho fijo a través de la -
10 cual pasan las distintas sustancias reaccionantes.

Es bien conocido que el reformado de hidrocarburos con vapor de agua, utilizando un material normalmente gaseoso, o fracciones de nafta normalmente líquidas, puede
15 emplearse efectiva y eficazmente para la producción de productos gaseosos adecuados para síntesis químicas, o combustión como gas ciudad. Recientemente se ha desarrollado un gran interés en el aspecto de la contaminación atmosférica resultante de la combustión de diversos combustibles. En efecto,
20 el resultado ha sido una reluctancia gradual, pero en aumento, para usar carbón y fuel-oil con alto contenido en azufre. Se pone ahora más confianza en el empleo de gas natural rico en metano. La demanda en continuo crecimiento de mayores cantidades de gas natural ha llevado a un agotamiento rápido
25 y crítico de las reservas naturales de él. Si se mantiene la

401940

24 MAR 1972



5 tasa actual de empleo de gas natural, aunque reconociendo que la tasa está aumentando continuamente, se producirá, de acuerdo con los expertos, un agotamiento total de las reservas de gas natural dentro de un periodo de aproximadamente siete a diez años.

Para aliviar una situación tan adversa, se prevé que cada vez más refinadores de petróleo, así como productores de gas, volverán a la tecnología relativamente antigua del reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

10 Sería altamente deseable tener un procedimiento mejorado para el reformado de hidrocarburos con vapor de agua que permitiría llevar dicho procedimiento de una forma más económica y eficaz.

15 Un objeto principal de la presente invención es mejorar la eficacia de un procedimiento para efectuar el reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Un objetivo correlario reside en aumentar el periodo de tiempo durante el cual el procedimiento funciona aceptable y económicamente y disminuye la deposición de carbono sobre el catalizador empleado en un procedimiento de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

20 De acuerdo con esto, la presente invención proporciona en un procedimiento de reformado con vapor de agua en el que reaccionan un hidrocarburo y vapor de agua en una zona de reacción por gasificación para producir productos de

401940



menor peso molecular, que comprende la mejora de hacer reaccionar una porción por lo menos del producto de menor peso molecular en una segunda zona de reacción y produciendo hidrógeno en ella y suministrando el hidrógeno producido a la entrada de dicha zona de reacción de gasificación.

Otros objetos y realizaciones relacionadas con el concepto inventivo presente se harán evidentes a partir de la descripción adicional siguiente del procedimiento. En una de tales realizaciones, el vapor de agua se introduce dentro de dicha segunda zona de reacción en mezcla con la porción del efluente de la primera zona.

La función principal del procedimiento de la presente invención es la producción de material normalmente gaseoso, y particularmente de un producto final rico en metano. Materiales carga adecuados, a partir de los cuales pueden obtenerse rendimientos altos de metano, incluyen componentes normalmente gaseosos tales como etano, propano y butano; una nafta ligera normalmente líquida que tiene un punto de ebullición final de aproximadamente 121 a 149°C; y, una nafta pesada que tiene un punto de ebullición inicial de aproximadamente 121 a 149°C y un punto de ebullición final de aproximadamente 204 a 232°C. Otro material de carga adecuado podría ser una mezcla de componentes normalmente gaseosos y componentes normalmente líquidos, por ejemplo, una nafta ligera de destilación directa que contiene etano, pro

401940

24 MAY 1972



pano y butano.

Es bien sabido de la técnica anterior, que la mayor proporción de compuestos catalíticos de reformado con vapor de agua adecuados son sensibles a la presencia de com-
5 puestos sulfurosos y se sabe que como resultado se desacti-
van rápidamente. En la discusión siguiente, por lo tanto, se
supondrá que el material de carga para el procedimiento de
la presente invención ha sido sometido previamente a alguna
forma de hidrotratamiento, o hidrorrefino para convertir los
10 compuestos sulfurosos en sulfuro de hidrógeno e hidrocarbu-
ros, y que el sulfuro de hidrógeno resultante ha sido separa-
do antes de la carga al procedimiento presente. En resumen,
cargas de alimentación adecuadas para el procedimiento pre-
sente deben contener menos de aproximadamente 25 ppm en peso
15 de compuestos sulfurosos, y con preferencia menos de aproxi-
madamente 10 ppm, calculado como azufre elemental. Un trata-
miento previo de hidrorrefino particular adecuado supone el
empleo de un catalizador cobalto-molibdeno a una temperatura
máxima en el lecho del catalizador de aproximadamente 316 a
20 454°C. Otras condiciones de operación incluyen una presión
desde aproximadamente 18 a 103 atm, una velocidad espacial ho-
raria del líquido o volumen por hora de alimentación líquida
a 15°C por volumen de catalizador, VEHL, de 0,1 hasta aproxi-
madamente 10,0 y una concentración de hidrógeno de aproxima-
25 damente 18 a 270 volúmenes de H₂ a 15°C, 1 atm, por volumen de

401940

24 MAY 1972



aceite a 15°C, V/V. El sulfuro de hidrógeno resultante puede separarse de cualquier forma adecuada incluyendo destilación con arrastre de vapor o adsorción sobre un absorbente de óxido de cinc. Se entiende que el tratamiento previo de hidrorrefino no forma parte esencial de la presente invención, y cualquier técnica adecuada para reducir el contenido de azufre a menos de aproximadamente 25 ppm en peso será suficiente.

La carga de alimentación sustancialmente libre de azufre se mezcla con vapor de agua en una cantidad para dar una proporción vapor de agua/carbono de aproximadamente 1,1:1 hasta aproximadamente 6,0:1, y con preferencia aproximadamente 1,3:1 hasta aproximadamente 4,0:1. La mezcla se pasa a una zona de reacción de reformado con vapor de agua, o zona de gasificación, a una temperatura tal, que la temperatura máxima del lecho de catalizador sea aproximadamente 427 a 593°C, y con preferencia aproximadamente 441 a 538°C. Las reacciones de reformado con vapor de agua se efectuarán a una presión de aproximadamente 18 a 103 atm, y con preferencia aproximadamente 28 a 69 atm. Se conocen una gran diversidad de catalizadores de reformado con vapor de agua. En general, estos catalizadores contienen componentes metálicos seleccionados del Grupo VI-B y del grupo del hierro de la Tabla Periódica, incluyendo, cromo, molibdeno, wolframio, níquel, hierro y cobalto. Se conocen también las ventajas de

401940

24 MAY 1952



emplear activadores seleccionados entre los metales alcali-
nos y alcalino-térreos, incluyendo, litio, sodio, potasio,
rubidio, berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Es-
tos catalizadores están normalmente combinados con un mate-
5 rial soporte adecuado de óxido inorgánico refractario, o
bien preparado sintéticamente, o bien como se presenta en
la naturaleza. Son materiales de óxidos inorgánicos refrac-
tarios adecuados kiesselguhr, caolin, arcilla attapulgita,
alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de hafnio y óxi-
10 do de boro y mezclas de ellos. Un catalizador de reformado
con vapor de agua particularmente adecuado y preferido es
un material soporte de kiesselguhr y un componente de ní-
quel catalíticamente activo, activado mediante el uso de
un complejo cobre-cromo o cobre-cromo-manganeso, que pue-
15 de o nó ser activado posteriormente mediante la adición de
un óxido de metal alcalino-térreo. Este catalizador parti-
cular se prefiere, ya que, parece que posee un grado anor-
malmente elevado de tolerancia para el azufre. El producto
efluente de la zona de reacción, que contiene principalmen-
20 te metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidró-
geno y vapor de agua se enfría a una temperatura de aproxi-
madamente 204 a 427°C, con preferencia por debajo de aproxima-
damente 343°C. Una porción del producto efluente enfriado, ge-
neralmente aproximadamente 3 a 50% en moles, y con preferen-
25 cia hasta aproximadamente 20% en moles, se desvía a una se-

401940



gunda zona de reacción, funcionando sustancialmente a la misma presión, a una temperatura de aproximadamente 593 a 816°C. En una realización preferida, se mezcla vapor de agua, equivalente a aproximadamente 50% del material de carga de alimentación de nueva aportación, con la porción del efluente que se desvía a la segunda zona de reacción.

El catalizador en la segunda zona puede ser el mismo que se dispone en la primera zona de reacción, y se selecciona generalmente entre aquellos catalizadores descritos aquí anteriormente. Con preferencia, sin embargo, el catalizador empleado en la zona de reacción productora de hidrógeno es un componente metálico del grupo del hierro combinado con un óxido inorgánico refractario tal como un compuesto de alúmina y sílice. En las condiciones de severidad elevada de la operación, las reacciones de producción de hidrógeno se efectúan con el resultado de que la concentración de hidrógeno se aumenta desde aproximadamente 20% en moles hasta aproximadamente 40 a 60% en moles sobre base esencialmente seca. La fase gaseosa enriquecida en hidrógeno se recircula entonces para combinarse con la carga en la zona inicial de reacción. Se separa y se recupera de la porción restante del efluente de la primera zona de reacción un gas rico en metano. Un sistema particularmente preferido para recuperar el producto final deseado es el que se representa en el dibujo que se acompa

401940

24



ña.

En el dibujo, la realización presentada se ilustra mediante un diagrama del proceso de fabricación simplificado, pero no se limita a él.

5 Se describirá el dibujo en relación con el reformado con vapor de agua de una nafta ligera de destilación directa que contiene propano, butano y pentano. El material de carga, las composiciones de las corrientes, las condiciones de operación, los separadores, reactores y similares son
10 ejemplo solamente y pueden variar ampliamente sin apartarse del espíritu de la presente invención.

El dibujo se describirá en conjunción con una unidad de tamaño comercial proyectada para tratar aproximadamente 41,5 m³/hora de nafta ligera de destilación directa. El material de carga contiene 1,46 m³/hora de propano, 4,02 m³/hora de butanos, 8,47 m³/hora de pentanos y 27,6 m³/hora de hexanos e hidrocarburos normalmente líquidos más pesados. El material de carga entra al procedimiento a través de la tubería 1, y se mezcla en ella con 3.140 kg-moles por hora de vapor de agua, desde la tubería 2, lo que resulta en una proporción vapor de agua a carbono de 1,6:1. La mezcla continúa
20 a través de la tubería 1 al horno 3, y se calienta de forma tal que la temperatura de entrada al reactor sea aproximadamente 499°C. La corriente calentada pasa a través de la tubería 4, y se mezcla con una corriente de reciclado rica en hi-

401940



drógeno de la tubería 5, cuya procedencia se describe más adelante en esta memoria, continuando la mezcla a través de la tubería 4 al reactor 6. El reactor 6 contiene aproximadamente 28,6 m³ de un catalizador con una densidad global aparente de aproximadamente 0,98 gramos por cc. El catalizador comprende un material soporte de kiesselguhr, aproximadamente 38% en peso de un componente de níquel (calculado como níquel elemental), aproximadamente 9% en peso de óxido de magnesio y aproximadamente 7,5% en peso de un componente cobre-cromo-manganeso en el cual la proporción molar de cobre a cromo a manganeso es 1:1:0,1. La presión en el reactor 6 es aproximadamente 41 atm, medida a la entrada de él.

El efluente de la zona 6 de reacción se separa a través de la tubería 7 y se introduce en el condensador 8, se enfría hasta aproximadamente 271°C y se separa a través de la tubería 9. El producto efluente total de la zona 6 de reacción tiene la composición aproximada indicada en la Tabla I siguiente:

TABLA I: Producto efluente del reformado con vapor de agua

<u>Componente</u>	<u>Moles %</u>
Metano	32,2
Monóxido de carbono	0,5

401940

24 MAY 1972



Dióxido de carbono	11,5
Hidrógeno	8,6
Vapor de agua	47,2

5 Aproximadamente 30,0% en moles del producto efluen
te frio de la tubería 9 se separa a través de la tubería 24,
se comprime mediante sistemas no representados hasta aproxi-
madamente 52 atm y se envía a través de la tubería 24 al hor
no 25. El material se calienta hasta aproximadamente 649°C y
10 entra el reactor 27 a través a de la tubería 26. El reactor
27 contiene un catalizador de 15,0% de hierro calculado como
el elemento, combinado con un compuesto de 63,0% en peso de
alúmina y 37,0% en peso de sílice. El efluente del reactor 27
se separa a través de la tubería 5 y se combina con el mate--
15 rial de carga calentado y el vapor de agua en la tubería 4.

La porción restante del producto efluente en la
tubería 9 continúa a través de ella en el convertidor de des-
plazamiento 10, a una temperatura de aproximadamente 271°C y
a la misma presión sustancialmente. El producto efluente del
20 convertidor de desplazamiento 10 a una temperatura de aproxi-
madamente 316°C, se separa a través de la tubería 11, y se in-
troduce en el condensador 12 y se enfria hasta aproximadamen-
te 266°C. El material enfriado entra entonces en un segundo
convertidor de desplazamiento 14 a través de la tubería 13.
25 Los convertidores de desplazamiento 10 y 14 disminuyen la con

401940



centración de hidrógeno en el producto efluente del reactor de gasificación 6. El hidrógeno reacciona con dióxido de carbono y monóxido de carbono para producir metano adicional y agua. Esta conversión particular se presenta en la
5 Tabla II siguiente:

TABLA II: Efluente del convertidor de desplazamiento

10	<u>Componente</u>	<u>Convertidores</u>	
		<u>10</u>	<u>14</u>
		kg-moles/hora	
	Metano	1.513	1.528
	Monóxido de carbono	0,6	0,05
15	Dióxido de carbono	447	436
	Hidrógeno	60	17
	Vapor de agua	2.225	2.270

El producto efluente del reactor de desplazamiento
20 to 14, a una temperatura de aproximadamente 271°C y a una presión de aproximadamente 36 atm, se separa a través de la tubería 15 al condensador 16 y se enfría. El efluente -
frio se introduce a través de la tubería 17 en el separador 18, a través del cual se separa agua condensada del procedimiento a través de la línea 19. El efluente del converti-
25

401940²⁴ MAY 1972



dor de desplazamiento 14, sustancialmente libre ahora de
agua, se introduce a través de la tubería 20 en el siste-
ma 21 de separación de dióxido de carbono. El dióxido de
carbono se separa a través de la tubería 22, mientras que
5 el producto gaseoso rico en metano se recupera a través de
la tubería 23.

En una realización preferida, según se esta-
bleció anteriormente en esta memoria, el vapor de agua se
dirige desde la tubería 2 a través de la tubería 28, para
10 combinarse con el efluente de la primera zona en la tubería
24. En el dibujo, el vapor de agua, equivalente a aproxima-
damente 20% de la alimentación de nueva aportación en la tu-
bería 1, se combina con el efluente del reactor 6 entrando
en el horno 25.

15 El dióxido de carbono en el sistema 21 puede se-
pararse mediante cualquier método conocido de la técnica an-
terior. Un método convencional supone la adsorción en monoeta-
nolamina. Otro esquema de adsorción emplea carbonato potásico
caliente, mientras que otra técnica adecuada emplea un siste-
20 ma de reacción catalítica usando pentóxido de vanadio como ca-
talizador. El producto gaseoso final rico en metano en la tu-
bería 23 tiene la composición que se indica en la Tabla III
siguiente:

401940

TABLA III: Producto gaseoso rico en metano

<u>Componente</u>	<u>kg-moles/hora</u>
Metano	1.527
5 Monóxido de Carbono	0,05
Dióxido de carbono	47,2
Hidrógeno	17,1
Agua	3,2

10 La principal ventaja de la presente invención radica en el aumento en la concentración molecular de hidrógeno en la carga total al reactor de gasificación 6. Cuando el procedimiento anterior que representa la presente invención se comparó al tratar el mismo material de carga de nafta sin usar la segunda zona de reacción (de producción de hidrógeno) pero bajo condiciones en las que se produzcan un

15 producto sustancialmente equivalente, se encontró que el procedimiento de la presente invención aumentaba la vida útil del catalizador en un 25 a 45 por ciento. Otras ventajas incluyen un horno 3 de carga menor, un empleo del calor total

20 significativamente más eficaz y un reactor de gasificación más isotérmico.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Abril de 1971, bajo el número 137.495, se acoge a los beneficios del arti-

25

401940

24 MAYO



culo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES


Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de la presente solicitud de
10 Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Un procedimiento mejorado de reformación con
vapor de agua en el que se hacen reaccionar un hidrocarburo
y vapor de agua en una zona de reacción de gasificación pa-
15 ra producir productos de menor peso molecular, caracterizado
porque la mejora comprende hacer reaccionar por lo menos una
porción del producto de menor peso molecular en una segunda
zona de reacción y producir hidrógeno en ella y suministrar
el hidrógeno producido a la entrada de dicha zona de reacción
20 de gasificación.

2.- Procedimiento mejorado según la reivindica-
ción 1 en el que aproximadamente 3 a 50 por ciento en moles
del efluente de la zona de reacción de gasificación reaccio-
na en la segunda zona de reacción.

25

3.- Procedimiento mejorado según las reivindica-


16-5-72

401940

24



ciones 1 ó 2 en el que se añade a la segunda zona de reacción vapor de agua equivalente hasta el 50% del hidrocarburo cargado a la zona de reacción de gasificación.

5 4.- Procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la segunda zona de reacción contiene un catalizador que comprende un material soporte poroso y un componente metálico del grupo del hierro.

10 5.- Procedimiento mejorado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la temperatura de la segunda zona de reacción es aproximadamente 427 a 816°C.

6.- Un procedimiento mejorado de reformación con vapor de agua.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

24 MAYO 1972

Madrid,

P.A.

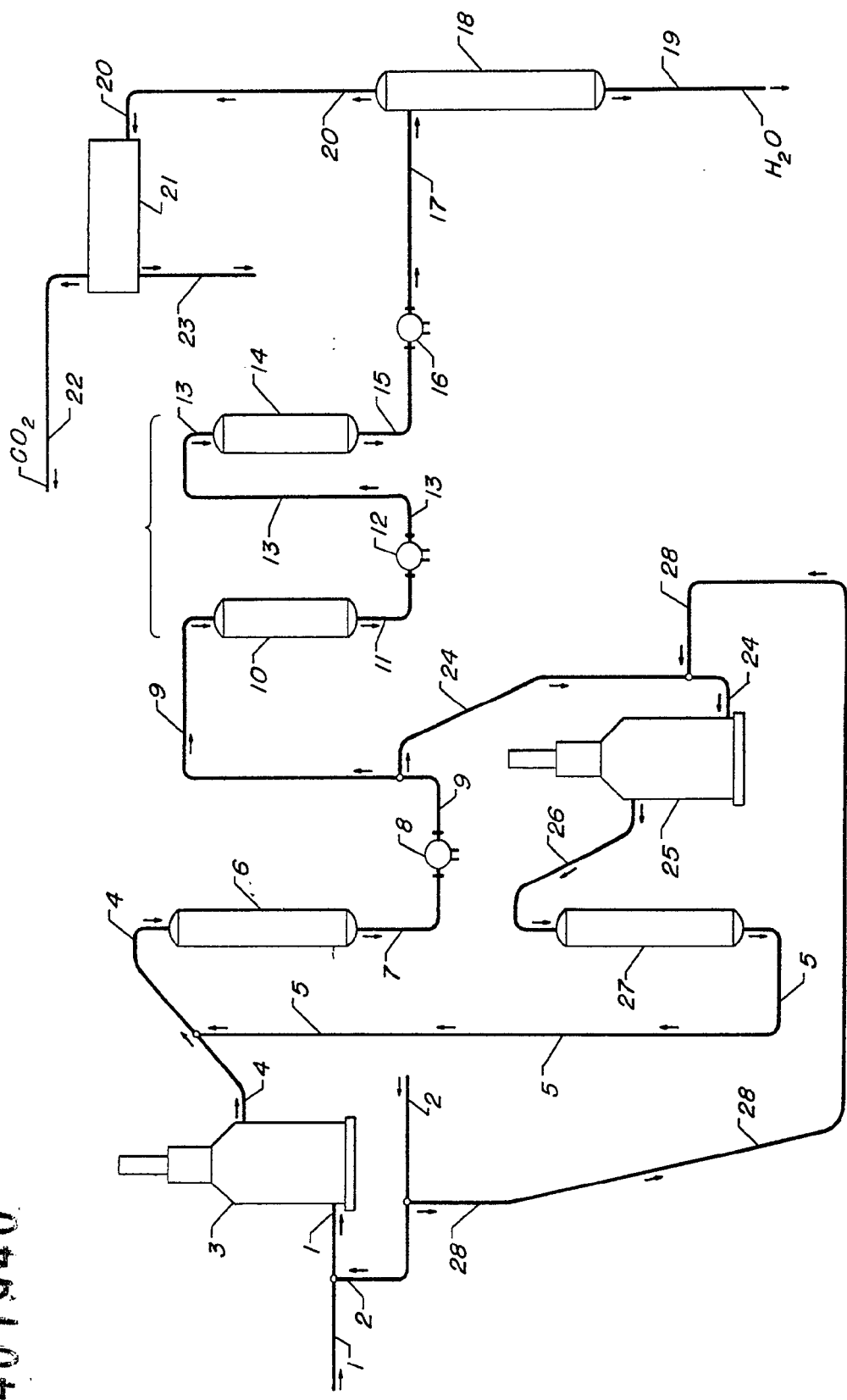
Alberto de Elzaburu
Por Poder.

16-5-72

401940

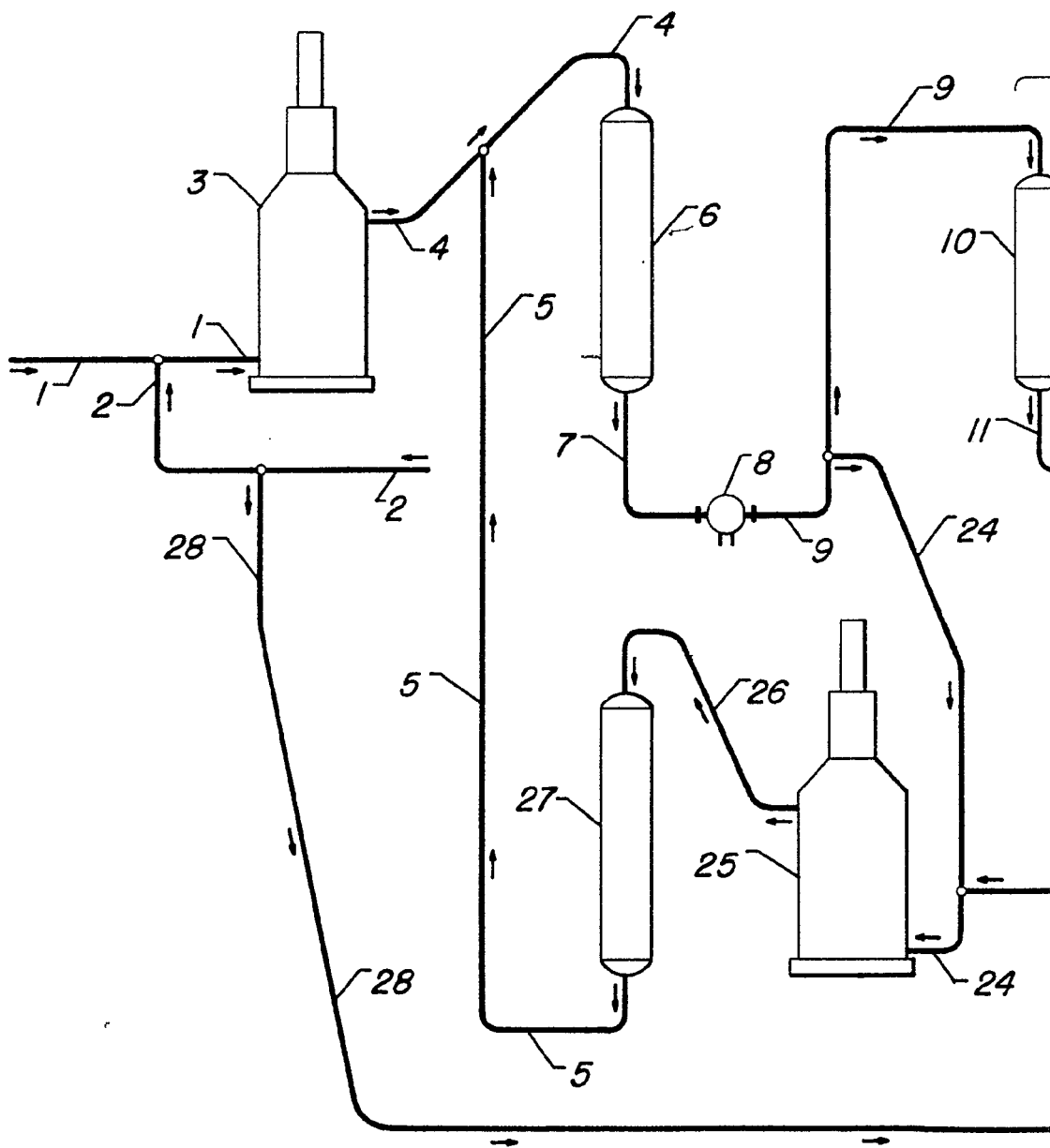


401940



Alberto de Lazzarini
Per. Podest.

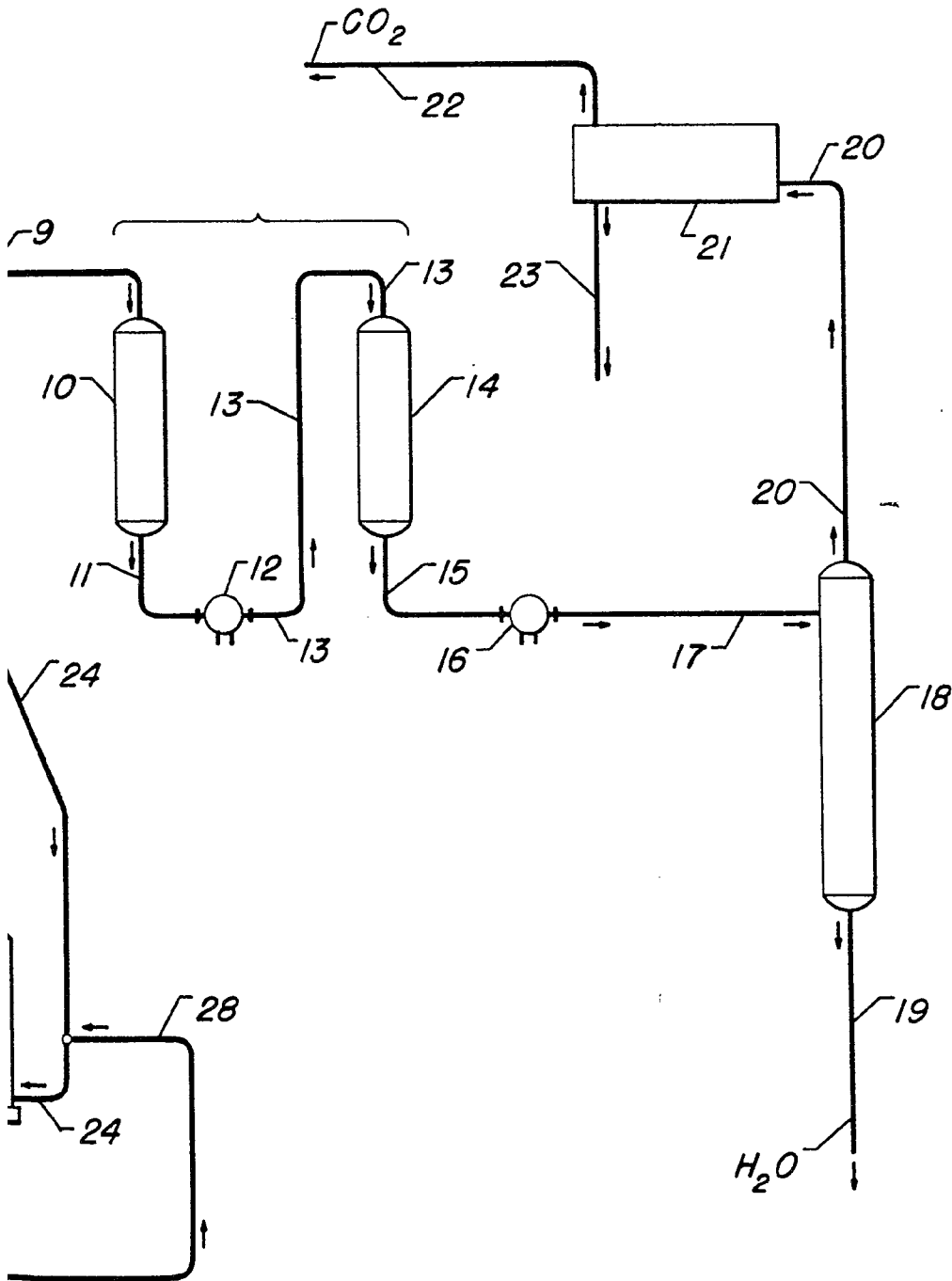
401940



P50201

401940

24 MAR 1942



Alberto de Eizaburu
Por Poder