

404301



P.- 51.385
OP - 0689 - 10

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

MEMORIA DESCRIPTIVA:

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de JAPAN GASOLINE CO., LTD.

entidad japonesa

Int. Cl.: C10G

establecida en Nº 2-1, Ohte-machi 2-chome, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japón

por "UN METODO DE REFORMAR HIDROCARBUROS"

(Clase Internacional C10G)

404301

-7



Fundamentos de la invención

a) Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para reformar hidrocarburos con vapor de agua, y se refiere en particular a un método para manufacturar un gas que contiene metano, por reforma con vapor de agua de alimentaciones de diferentes clases dentro de un sistema de reacción combinado.

b) Descripción de la técnica anterior

10 Ya se ha conocido antes de ahora (véase patente británica n.º. 820.257) el método para manufacturar un gas que contiene metano, por reforma con vapor de agua de una mezcla consistente principalmente en hidrocarburos parafínicos tales como butano, nafta ligera, etc, y vapor de
15 agua, a una temperatura comprendida entre 400 y 500°C, por uso de un catalizador que contiene níquel. Sin embargo, en el caso de la reforma con vapor de agua de hidrocarburos que tienen un peso molecular medio grande, en vista del hecho de que el material carbonoso es susceptible de depositarse sobre el catalizador que contiene níquel usado para
20 la reforma con vapor de agua, haciendo difícil mantener la vida del catalizador durante largo tiempo y estorbando al fácil funcionamiento del aparato, ha sido usual recurrir al empleo de un exceso de vapor de agua, para hacer mínimo el
25 deterioro de la actividad del catalizador. Sin embargo, el

404301



empleo de un exceso de vapor de agua no solo es antieconómico desde el punto de vista del coste de construcción del aparato, así como por cuestiones térmicas, sino que tampoco produce siempre una composición ideal del gas resultante, como
5 es evidente por el hecho de que la reacción de reforma de hidrocarburos con vapor de agua puede ser expresada por diversas fórmulas de equilibrio químico.

Como medio para eliminar tales molestias, se ha propuesto un método que comprende las etapas de introducir
10 con distribución una mezcla de hidrocarburos en las zonas de reacción de dos o más lechos catalíticos, al tiempo que se introduce la cantidad total del vapor de agua en la columna de reacción de la primera etapa, aumentando así la proporción de vapor de agua respecto a la mezcla de hidrocarburos dentro de las respectivas zonas de reacción (véase la
15 publicación de patente japonesa nº. 22413/1969).

La patente británica nº. 1.053.855 expone el método de introducir hidrógeno en el sistema de reacción, en vez del uso de un exceso de vapor de agua, como medio para
20 mantener la vida del catalizador durante largo tiempo. Y en cuanto a la fuente de hidrógeno para este fin, se ha imaginado allí la aplicación directa del gas originado en un reformador de alta temperatura, y similares.

La presente invención proporciona un método para
25 manufacturar un gas que contiene metano, el cual método ha

404301



perfeccionado aún más la técnica anterior antes mencionada, y hace posible efectuar fácilmente la reforma con vapor de agua incluso de hidrocarburos relativamente pesados.

La presente invención se refiere a un método para reformar hidrocarburos en al menos dos etapas, que se caracteriza por las etapas de: efectuar adiabáticamente la reacción de reforma con vapor de agua de hidrocarburos que tienen un peso molecular medio relativamente pequeño, entre tales hidrocarburos los que tienen dos o más átomos de carbono por molécula, en la zona de reacción de la primera etapa, por mezcla con 1,0 a 5,0 moles de vapor de agua por átomo de carbono de dichos hidrocarburos, por uso de un catalizador que contiene níquel a una temperatura comprendida entre 350 y 550°C; y subsiguientemente efectuar adiabáticamente la reacción de reforma con vapor de agua de una mezcla consistente en el gas producto de reacción que sale de la zona de reacción de la primera etapa, y otros hidrocarburos que tienen un peso molecular medio relativamente grande, entre los hidrocarburos antes definidos, - junto con vapor de agua de nueva adición, según lo pida la ocasión, - a una temperatura comprendida entre 300 y 550°C, por uso de un catalizador que contiene níquel.

Breve descripción del dibujo

El dibujo adjunto es un gráfico que muestra la



404301

5 relación entre la temperatura, representada en el eje de ordenadas, y la longitud del lecho catalítico, representada en el eje de abscisas, según se observa en el momento de efectuar la reforma con vapor de agua de nafta empleada como material.

Descripción detallada de la invención

10 Entre los hidrocarburos que tienen dos o más átomos de carbono por molécula, a tratar por el método de la presente invención, se incluyen gas de refinería de petróleo, gas natural húmedo, gas licuado de petróleo, nafta ligera, nafta pesada, queroseno, etc. En cuanto a la relación entre los hidrocarburos a tratar en la zona de reacción de la primera etapa y los hidrocarburos a tratar en
15 la zona de reacción de la segunda etapa, se clasifican por su peso molecular medio: el peso molecular medio de los hidrocarburos a someter a tratamiento en la zona de reacción de la segunda etapa ha de ser mayor que el de los hidrocarburos a someter a tratamiento en la zona de reacción de la
20 primera etapa, tal como, por ejemplo: el butano es tratado en la zona de reacción de la primera etapa, mientras que la nafta es tratada en la zona de reacción de la segunda etapa; la nafta ligera es tratada en la zona de reacción de la primera etapa, mientras que la nafta pesada
25 es tratada en la zona de reacción de la segunda etapa; la

404301



fracción ligera obtenida por fraccionamiento de una mezcla de hidrocarburos en fracciones ligeras y fracciones pesadas es tratada en la zona de reacción de la primera etapa, mientras que la fracción pesada obtenida como antecede es tratada en la zona de reacción de la segunda etapa. Es decir, los hidrocarburos a tratar en las zonas de reacción de las etapas primera y segunda pueden ser elegidos apropiadamente.

Para empezar, en la zona de reacción de la primera etapa se efectúa adiabáticamente la reacción de reforma con vapor de agua, a baja temperatura, de hidrocarburos que tienen un peso molecular comparativamente bajo o un peso molecular relativamente bajo, con la condición de que la proporción molar entre el vapor de agua y los hidrocarburos de alimentación suministrados ha de estar comprendida entre 1,0 y 5,0 moles por átomo de carbono, estando comprendida entre 350 y 550°C la temperatura a la entrada a la zona de reacción, y estando comprendida la presión entre 0 y 100 kg/cm² manométricos por uso de un catalizador que contiene níquel. Basta con que este catalizador que contiene níquel sea un catalizador ordinario para uso en reacción de reforma con vapor de agua a baja temperatura, incluyendo catalizadores tales como los que comprenden un componente de níquel y componentes adicionales tales como metales que pertenecen al grupo VIII, metales que pertenecen a la columna izquier-

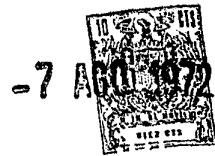


404301

da del grupo VII, metales que pertenecen a la columna izquierda del grupo VI, metales que pertenecen al grupo II o metales que pertenecen a la columna derecha del grupo I de la Tabla de la Ley Periódica, y metales alcalinos, etc,
5 como componente activo o componente auxiliar, o catalizadores tales que comprendan estos componentes combinados con cualquier activador y/o soporte conocidos. El producto gaseoso que sale de la zona de reacción de la primera etapa es un gas que contiene metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua sin reaccionar.
10

Según el método de la presente invención, el gas producto que sale de la zona de reacción de la primera etapa es sometido subsiguientemente a la reacción de
15 reforma con vapor de agua en la zona de reacción de la segunda etapa, tras mezclar con vapor de agua de nueva adición, si es necesario, y otro hidrocarburo cuyo peso molecular medio es mayor que el del hidrocarburo sometido a tratamiento en la zona de reacción de la primera etapa,
20 con una temperatura a la entrada comprendida entre 300 y 550°C, y bajo una presión elegida opcionalmente (preferiblemente comprendida entre 0 y 100 kg/cm² manométrico), en presencia de un catalizador que contiene níquel. Como catalizador que contiene níquel a emplear en esta
25 ocasión, puede utilizarse el mismo que se empleó en la

404301



zona de reacción de la primera etapa.

Aunque la reacción de reforma con vapor de agua en la zona de reacción de la segunda etapa se efectúa sobre hidrocarburos relativamente pesados, dado que esta
5 reacción de reforma con vapor de agua se efectúa en presencia del gas producto que sale de la zona de reacción de la primera etapa, que contiene metano, hidrógeno, dióxido de carbono, etc, la vida del catalizador dura mucho, dando una reacción fácil pese a la proporción disminuída de va-
10 por de agua aplicado, en comparación con la reforma usual de hidrocarburos con vapor de agua. En relación con ello, la proporción cuantitativa entre los hidrocarburos a tratar en la zona de reacción de la primera etapa y los hidrocarburos a tratar en la zona de reacción de la segunda etapa puede ser determinada apropiadamente.
15

Por tanto, según el método de la presente invención incluso aquellas alimentaciones, tales como nafta pesada, queroseno, etc, cuyo empleo para el fin de obtener un gas que contiene metano, por reacción de gasificación
20 de las mismas, ha sido considerado hasta ahora como no provechoso desde el punto de vista económico, pueden ser tratadas eficazmente como resultado de la combinación de esas alimentaciones con un hidrocarburo que tiene un peso molecular medio menor que el de ellas. Además, en ocasión
25 de la reacción de reforma de hidrocarburos con vapor de

404301



agua, una acusada disminución del vapor de agua añadido implica un aumento del metano contenido en el gas resultante. Por tanto, el gas producto a obtener por el método de la presente invención es el más adecuado para ser usado como
5 gas de ciudad o gas combustible.

Además, la presente invención se caracteriza porque el gas que contiene hidrógeno que ha de servir para disminuir el exceso de vapor de agua, con el fin de mantener durante largo tiempo la vida del catalizador que se
10 usa para efectuar la reacción de reforma con vapor de agua, está cubierto por el gas que contiene hidrógeno a producir en el mismo sistema de reacción, y aún más, en ocasión de la reforma con vapor de agua de hidrocarburos relativamente
15 pesados, se usa el gas que contiene hidrógeno resultante de la reacción de reforma con vapor de agua a baja temperatura de hidrocarburos relativamente ligeros, en vez del gas que contiene hidrógeno producido por un reformador de alta temperatura, tal como se expone en la antes mencionada patente británica nº. 1.053.855. El efecto del empleo
20 del gas producto originado en la reacción de reforma con vapor de agua a baja temperatura será claramente entendido por comparación de los ejemplos que incorporan el método de la invención y el ejemplo comparativo, según se muestra más adelante.

25 Según el método de la presente invención, es posi-

404301



ble desde luego encadenar una pluralidad de zonas de reac-
ción, tales como la primera, segunda, tercera, etc, para
efectuar el anterior tratamiento por aumento gradual del
peso molecular medio de los hidrocarburos a tratar en las
5 respectivas zonas de reacción en orden, manufacturando así
dicho gas que contiene metano.

Descripción de las realizaciones preferidas

A continuación se presentarán ejemplos que reali-
zan la presente invención.
10

Ejemplo 1

En este ejemplo se efectuó una variedad de ensa-
yos, según sigue, con fines de comparación. Como hidrocar-
buros de alimentación se emplearon nafta que tenía 7,0 áto-
mos de carbono por molécula, por término medio, con un pun-
to de ebullición inicial de 40°C, un punto de ebullición
15 final de 185°C y una densidad relativa (d_4^{15}) igual a 0,7 y
butano.

20 Ensayo 1.

Cuando la nafta de alimentación, mezclada con va-
por de agua en cantidad de 2,0 moles de vapor de agua por
átomo de carbono de nafta, fué introducida en un reactor
adiabático relleno con un catalizador que contenía níquel,
25 empleando kieselguhr como soporte, a una velocidad másica

404301



de 20.000 kg/m².hr, y con una temperatura de entrada de 500°C, y mantenida bajo presión de 33 kg/cm² manométricos, la temperatura de salida llegó a 530°C. En esta ocasión, la distribución de temperaturas en el lecho catalítico de un reactor adiabático cambió con el lapso de tiempo asignado para el ensayo, según se muestra en el dibujo adjunto (la línea A continua muestra el estado de distribución tras Θ horas desde el principio del ensayo, y la línea B de trazos muestra el estado de distribución tras $\Theta + \Delta \Theta$ horas de la iniciación del ensayo). Ello indica el hecho de que la actividad del catalizador se deteriora gradualmente, lo que causa la necesidad de aún más catalizador para completar la reacción y para llegar a un equilibrio. Se puede calcular la cantidad de catalizador que se requiere para completar la reacción, en esta ocasión, por medición de la distribución de temperaturas. Por tanto, por aplicación de este método, se estimó la cantidad de catalizador que se requería para completar la reacción tras 500 horas desde la iniciación del ensayo. Además, también se analizó la composición del gas producto, en esta ocasión.

Ensayo 2.

Cuando se introdujo butano de alimentación, mezclado con vapor de agua en cantidad de 5,0 moles de vapor de agua por átomo de carbono de butano, en un reactor adia-

404301



bático de la primera etapa de reacción, relleno con el mismo catalizador que contiene níquel del anterior ensayo 1, a una velocidad másica de $20.000 \text{ kg/m}^2\text{hr}$, y con una temperatura de entrada de 544°C , y mantenido bajo presión de 33 kg/cm^2 manométricos, la temperatura de salida llegó a 500°C .

Después, cuando el gas originado en esta primera etapa de reacción, junto con vapor de agua sin descomponer, fué mezclado con la nafta de alimentación y un vapor de agua de nueva adición, en cantidad de 1,5 moles de vapor de agua total por átomo de carbono de nafta, y fué introducido en un reactor adiabático de la segunda etapa de reacción, relleno con el mismo catalizador que contiene níquel de antes, con una velocidad másica de $20.000 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ y una temperatura de entrada de 435°C , mantenido bajo presión de 33 kg/cm^2 manométricos, la temperatura de salida llegó a 530°C . De la misma manera que en el ensayo 1, se midieron la cantidad de catalizador requerida para completar la reacción tras 500 horas desde la iniciación del ensayo, y la composición del gas producto. En relación con ello, la proporción en peso entre butano a tratar en la primera etapa de reacción y nafta a tratar en la segunda etapa de reacción fué 1,0:3,43.

Ensayo 3.

25 Cuando el hidrocarburo de alimentación, com-



404301

5 puesto por butano y nafta en proporción en peso de 1:3,43, fué mezclado con vapor de agua en cantidad de 1,8 moles de vapor de agua por átomo de carbono de dicho hidrocarburo de alimentación, y fué introducido en un reactor adiabático relleno con el mismo catalizador que contiene níquel del anterior ensayo 1, con velocidad másica de 20.000 kg/m²hr y temperatura de entrada de 495°C, mantenido bajo una presión de 33 kg/cm² manométricos, la temperatura de salida llegó a 530°C. De la misma manera que en el ensayo 1, se midieron la cantidad de catalizador requerida para completar la reacción tras 500 horas desde la iniciación del ensayo, y la composición del gas producto.

Ensayo 4.

15 El butano de alimentación, mezclado con vapor de agua en cantidad de 5,0 moles de vapor de agua por átomo de carbono de butano, fué introducido en un reactor adiabático de la primera etapa de reacción, relleno de un catalizador que contiene níquel, para uso en la reforma a alta temperatura, a una temperatura de 400°C, y fué mantenido bajo presión de 33 kg/cm² manométricos, con lo que se obtuvo una temperatura de salida de 800°C.

20 Cuando el gas producto, junto con vapor de agua sin reaccionar, procedente de esta primera etapa de reacción, fué mezclado con la nafta de alimentación y vapor

25



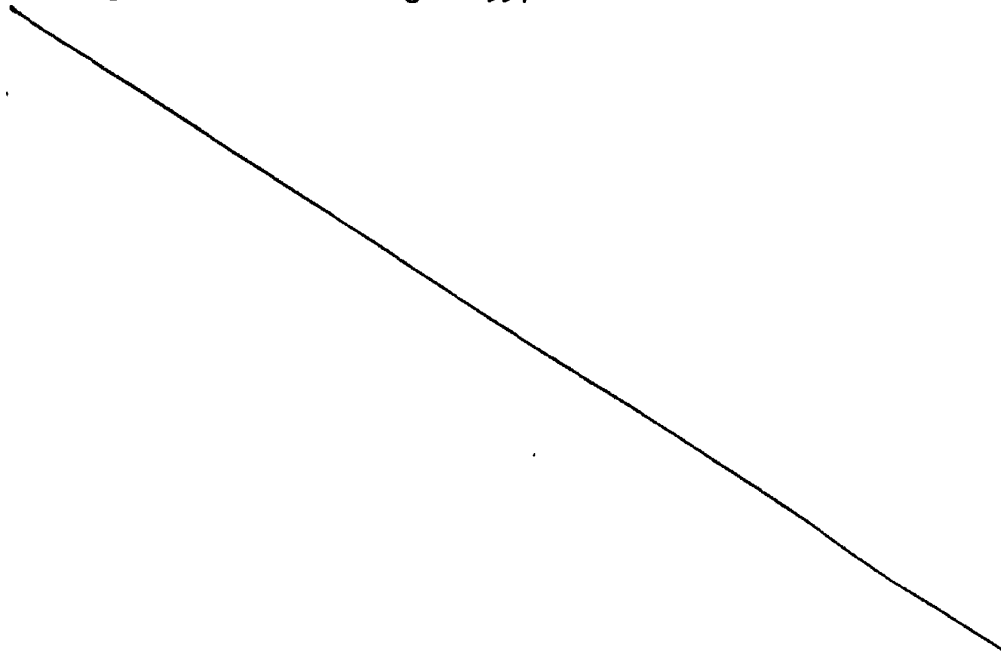
404301

5 de agua de nueva adición, en cantidad de 1,5 moles de vapor de agua total por átomo de carbono de nafta, e introducido en un reactor adiabático de la segunda etapa de reacción, relleno con el mismo catalizador que contiene níquel del ensayo 1, a una temperatura de entrada de 435°C, la temperatura de salida llegó a 625°C.

En esta ocasión, se hizo que la proporción en peso entre butano y nafta fuese de 1:3,43.

10 Ensayo 5.

15 Se efectuó el mismo tratamiento que en el ensayo 4, salvo en que se hizo que la proporción en peso entre butano y nafta fuese de 1,0:15,7. Como resultado, la temperatura a la salida de un reactor adiabático de la segunda etapa de reacción llegó a 537°C.



404301

Resultados de ensayo

Ensayo		1	2		3	4		5	
Número de etapas		1	1	2	1	1	2	1	2
Porporción en peso de hidrocarburo a tratar		/	/	3,43	/	/	3,43	/	15,7
Temperatura (°C)		500 _v 530	544 _v 500	435 _v 530	495 _v 530	400 _v 800	435 _v 625	400 _v 800	435 _v 537
Composición del gas producto (% en vol.)	CH ₄	26,1	11,6	37,2	28,7	2,0	29,4	2,0	29,8
	H ₂	9,9	8,7	9,0	9,9	33,8	17,7	33,8	10,2
	CO	0,5	0,1	0,8	0,5	4,8	2,6	4,8	0,7
	CO ₂	10,8	5,3	13,0	11,0	7,6	12,3	7,6	11,7
	H ₂ O	52,7	74,3	40,0	49,9	51,9	38,0	51,8	47,6
	total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cantidad de catalizador requerida para completar la reacción en 500 horas tras la iniciación del ensayo	En cada etapa	0,72	0,24	0,48	0,86	/	0,92	/	0,48
	Total	0,91*	0,72	0,86					

*Para igualar la cantidad de hidrocarburos empleados se añadieron 1,9 kg del catalizador necesario para el tratamiento de butano (cuando la proporción molar de vapor de agua por átomo de carbono del butano fué 1,5).

404301



5 Como se vé en estos resultados de ensayo, dado que los ensayos 4 y 5 anteriores fueron efectuados empleando un aparato de reforma con vapor de agua a alta temperatura, que requiere un equipo relativamente caro en la primera etapa de reacción, es imposible comparar directamente los resultados de medición de la cantidad de catalizador requerida para completar la reacción tras 500 horas desde la iniciación del ensayo, pero la concentración de metano en el gas producto es evidentemente menor que en el ensayo 10 2, que corresponde a la realización de la presente invención.

Además, este resultado de ensayo demuestra que el gas producto obtenido en el ensayo 2 tiene alta concentración de metano y es más adecuado como gas combustible.

15 En el caso del ensayo 4, donde la proporción en peso entre butano y nafta fué 1:3,43, debido a la presencia de muchísimo hidrógeno en el sistema de reacción, tuvo lugar concurrentemente una reacción de descomposición con hidrogenación y una elevación de temperatura del catalizador, en el momento de la reacción de reforma con vapor 20 de agua, haciendo difícil una larga retención de la actividad del catalizador.

25 La retención de la actividad del catalizador ha consistido hasta ahora en elevar la proporción molar entre vapor de agua e hidrocarburos de alimentación. Sin embargo,

404301



este resultado de ensayo prueba que a igualdad de la cantidad de catalizador necesaria para completar la reacción tras 500 horas desde su iniciación, la proporción molar entre vapor de agua e hidrocarburo de alimentación es hecha mínima por el método empleado en el ensayo 2.

Ejemplo 2

Haciendo que una fracción ligera de hidrocarburo que tiene una densidad API de 78,85^a y un punto de ebullición comprendido entre 37 y 119^oC, mezclada con vapor de agua en cantidad de 4 moles de vapor de agua por átomo de carbono, pase a través de un catalizador que contiene níquel empleando kieselguhr como soporte, con una temperatura de entrada de 517^oC para la primera etapa de reacción y un caudal de alimentación de 0,1580 litros/hora, bajo presión de 33 kg/cm² manométricos, se efectuó la reacción de reforma con vapor de agua. Como resultado, la temperatura de salida de la primera etapa de reacción fué 500^oC, y la composición del gas que salía de la primera etapa de reacción fué la siguiente:

	CH ₄	14,25 % (Vol)
	H ₂	8,49
	CO	0,16
	CO ₂	6,53
25	H ₂ O	70,57

404301



Subsiguientemente se efectuó la reacción de
reforma con vapor de agua haciendo que una fracción pe-
sada de hidrocarburo que tiene una densidad API de 47,60^o
y un punto de ebullición comprendido entre 143 y 238^oC, y
5 mezclada con el gas producto anterior, así como con vapor
de agua sin reaccionar en cantidad de 2 moles de vapor de
agua total, incluyendo el vapor de agua que sale de la
primera etapa de reacción y el vapor de agua de nueva
adición, por átomo de carbono de dicha fracción pesada de
10 hidrocarburo, pase a través de un catalizador que contie-
ne níquel empleando kieselguhr como soporte, a una tempe-
ratura de entrada de 469^oC, para la segunda etapa de reac-
ción, y con un caudal de alimentación de 0,60 litros/hora,
bajo una presión de 33 kg/cm² manométricos. Como resulta-
15 do, la temperatura de salida de la segunda etapa de reac-
ción fué 540^oC, y la composición del gas que salía de la
segunda etapa de reacción fué la siguiente:

20	CH ₄	28,68 % (vol)
	H ₂	10,15
	CO	0,73
	CO ₂	12,68
	H ₂ O	47,76

25

404301



5 Como resultado de la medición de la distribución de temperaturas en el lecho catalítico, la cantidad de catalizador requerida para completar la reacción tras 50 horas, tras 100 horas y tras 150 horas desde la iniciación de la reacción fué 0,530 kg, 0,588 kg y 0,600 kg, respectivamente.

Ejemplo comparativo

10 Cuando la misma mezcla de alimentación, que contenía hidrocarburos que tenían una densidad API de 47,60^o y un punto de ebullición comprendido entre 143 y 238^oC, como la empleada en el anterior ejemplo 2, fué mezclada con vapor de agua en cantidad de 2 moles
15 por átomo de carbono de dichos hidrocarburos de alimentación, y fué tratada con un catalizador que contiene níquel, empleando kieselguhr como soporte, en la primera etapa de reacción, aplicando una temperatura de entrada de 484^oC, una presión de 33 kg/cm² manométricos, y una
20 alimentación de carga de 0,6 litros/hora, la composición del gas resultante fué como sigue:

404301



	CH ₄	25,41 % (vol)
	H ₂	10,35
	CO	0,66
	CO ₂	12,10
5	H ₂ O	51,48

Sin embargo, tras 10 horas desde la iniciación de la reacción, el catalizador mostró un deterioro notable, la pérdida de carga de la columna de reacción aumentó, y el ensayo no podía continuar. Cuando el catalizador fué retirado y examinado tras el ensayo, se observó un material carbonoso depositado sobre el catalizador.

Ejemplo 3

Los hidrocarburos de alimentación, que tienen un punto de ebullición inicial de 45°C y un punto de ebullición final de 243°C, fueron destilados para obtener una fracción ligera que tiene un punto de ebullición inicial de 37°C y un punto de ebullición final de 152°C, y una fracción pesada que tiene un punto de ebullición inicial de 144°C y un punto de ebullición final de 249°C.

La fracción de hidrocarburo ligero así obtenida fué mezclada con vapor de agua en proporción de 4 moles de vapor de agua por átomo de carbono de hidrocarburo,

404301



5 y luego la mezcla fué introducida en un reactor adiabático relleno con un catalizador, en la cantidad que se muestra más adelante, para reaccionar en él a una temperatura de entrada de 515°C y bajo una presión interior de 33 kg/cm² manométricos. Durante dicha reacción, el hidrocarburo fué suministrado en cantidad de 0,155 litros/hora, y se midió la temperatura de salida, que era 500°C.

10 Subsiguientemente, el gas así producido fué mezclado con una fracción pesada de hidrocarburo, en proporción de 2 moles de vapor de agua, incluyendo el vapor de agua sin reaccionar procedente del primer reactor, así como el vapor de agua adicional, por átomo de carbono de hidrocarburo, de manera que se efectuó una nueva reacción dentro del segundo reactor, introduciendo
15 en él dicha mezcla a una temperatura de entrada de 465°C, bajo presión de 33 kg/cm² manométricos, y con suministro de la fracción pesada en cantidad de 0,61 litros/hora.

20 Se midió la temperatura de salida del segundo reactor, que era 540°C, y se observó la siguiente composición del gas:



	CH ₄	28,78 Vol %
	H ₂	10,12 "
	CO	0,71 "
	CO ₂	12,65 "
5	H ₂ O	47,74 "

Además, debe observarse que los reactores primero y segundo estaban rellenos de un catalizador que contiene níquel, empleando kieselguhr como soporte, en cantidad de 0,6 kg y 0,8 kg, respectivamente, y fué tras 540 horas desde el comienzo de la reacción cuando se observó que se expulsaba del mismo hidrocarburo sin reaccionar.

15 Ejemplo comparativo

Sin destilación fraccionada, los hidrocarburos de alimentación (que tenían un punto de ebullición inicial de 45°C y un punto de ebullición final de 243°C) que habían sido usados en el ejemplo 3, fueron puestos en contacto con un lecho catalítico que contenía níquel, junto con vapor de agua, en cantidad de 2 moles de H₂O por átomo de carbono de hidrocarburo. El catalizador que contenía níquel fué justamente el mismo usado en el ejemplo 3.

404301

-7



5 En esta ocasión, la temperatura de entrada al reactor fué mantenida en 487°C, y la presión en él en 33 kg/cm² manométricos; sin embargo, la reacción fué interrumpida tras haber pasado 15 horas desde la iniciación, ya que se observó un aumento gradual de la pérdida de carga en el lecho catalítico, con lo que se esperaba un enorme deterioro de su actividad, como es evidente por el gráfico que ilustra la distribución de temperaturas en el lecho catalítico.

10 Cuando el lecho catalítico fué retirado para examen tras los ensayos, se observó la deposición de material carbonoso sobre el catalizador.

Ejemplo 4

15 Se introdujeron 0,5 litros de butano de alimentación, mezclado con 0,72 kg/hora de vapor de agua, en proporción de 1 mol de butano por 2 moles de vapor de agua, en el primer reactor, relleno con un catalizador que contiene níquel empleando kieselguhr como soporte, con una
20 temperatura de entrada de 487°C, mientras que la presión en dicho reactor era mantenida a 25,9 kg/cm² manométricos, induciendo así una temperatura de salida de 500°C.

25 El gas originado en la primera etapa de reacción fué mezclado con nafta (que tenía un punto de ebulli-



404301

ci3n inicial de 40°C, un punto de ebullici3n final de 175°C y una densidad relativa de 56) en cantidad de 0,37 litros/hora, para introducir subsiguientemente la mezcla en el segundo reactor, que estaba relleno de catalizador que contiene n3quel justamente igual que el primer reactor que estaba a una temperatura de entrada de 489°C. Cuando la presi3n en dicho reactor fu3 mantenida constantemente a 25,9 kg/cm² manom3tricos, su temperatura de salida se elev3 hasta 530°C. La siguiente es la composici3n del gas producto en esta ocasi3n:

CH ₄	64,2% (Vol)
H ₂	12,1%
CO	1,6%
CO ₂	22,1%

Adem3s, los reactores primero y segundo estaban rellenos de catalizador en cantidad de 0,4 kg y 0,5 kg, respectivamente. Incluso tras un funcionamiento de los reactores tan largo como 600 horas, no se expuls3 de los mismos nafta alguna sin reaccionar.

Ejemplo comparativo

Una mezcla de 0,5 litros/hora de butano y 0,37 litros/hora de nafta fu3 mezclada con 0,72 kg/hora de vapor de agua, en proporci3n de 0,99 de vapor de agua a mezcla, de manera que fuese introducida en un reactor adiab3tico relleno

404301

-7 AGO



no de un catalizador que contiene níquel, justamente el mismo que fué empleado en el ejemplo 4.

5 Sin embargo, el ensayo se interrumpió de necesidad tras haber sido iniciado, ya que se observó un aumento continuo de la pérdida de carga en el lecho catalítico. Cuando el catalizador fué retirado de él tras el ensayo, se halló deposición de material carbonoso sobre el catalizador.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el día 28 de Junio de 1.971, bajo el número 46377/1971, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

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:

20

1.- Método de reformar hidrocarburos que tienen por término medio dos o más átomos de carbono por molécula, en al menos dos etapas, que se caracteriza por las etapas de: efectuar adiabáticamente la reacción de reforma con vapor de agua de hidrocarburos que tienen un peso molecular

25



404301

-7 AGO



5 medio relativamente pequeño, de entre dichos hidrocarburos, en la zona de reacción de la primera etapa, tras mezclar con 1,0 a 5,0 moles de vapor de agua por átomo de carbono de dichos hidrocarburos que tienen un peso molecular medio relativamente

10 pequeño, por uso de un catalizador que contiene níquel, a una temperatura comprendida entre 350 y 550°C; y subsiguientemente efectuar adiabáticamente la reacción de reforma con vapor de agua de una mezcla consistente en el gas producto de reacción que sale de la zona de reacción de la primera etapa, e hidrocarburos que tienen un peso molecular medio relativamente

15 grande, de entre los hidrocarburos antes definidos, junto con vapor de agua, cuya proporción respecto a dichos hidrocarburos que tienen un peso molecular medio mayor es menor que la proporción entre vapor de agua y el hidrocarburo usado en la primera zona de reacción, por uso de un catalizador que contiene níquel, a una temperatura comprendida entre 300 y 550°C, en la zona de reacción de al menos otra etapa más.

20 2.- Método según la reivindicación 1, donde dichos hidrocarburos que tienen por término medio dos o más átomos de carbono por molécula se eligen del grupo que consta de gas de refinería de petróleo, gas licuado de petróleo, nafta ligera, nafta pesada, queroseno.

25 3.- Método según la reivindicación 1, donde el número de etapas de reacción a aplicar es de dos.

POOR
QUALITY

404301



4.- Método según la reivindicación 1, donde dichos hidrocarburos que tienen un peso molecular medio pequeño e hidrocarburos que tienen un peso molecular medio grande se obtienen fraccionando los hidrocarburos que tienen por término medio dos o más átomos de carbono por molécula.

5
10
5.- Método según la reivindicación 1, donde el gas producto que sale de la primera etapa de reacción ha de ser tratado en la segunda etapa de reacción, tras mezclar con vapor de agua añadido e hidrocarburos que tienen un peso molecular medio mayor.

6.- Un método de reformar hidrocarburos.

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

15
Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

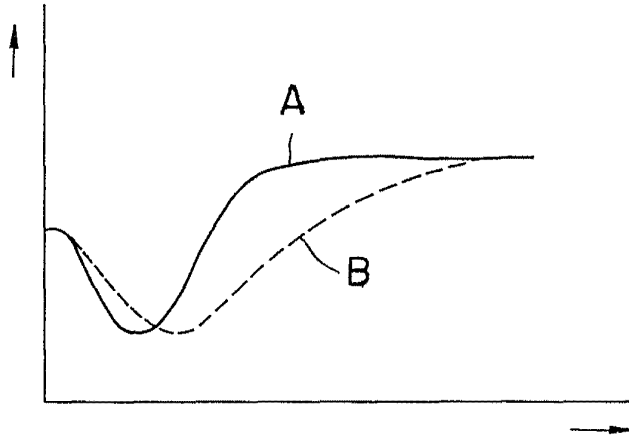
7 AGO. 1972

P.A.


Alberto de Elzoburu
Por Poder.



404301 -7 AGO



Albert E. Eizend