

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 038**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/40** (2006.01)

**B01J 23/78** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**C10G 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2005 E 05014526 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 1616838**

54 Título: **Catalizador, proceso y aparato para el pre-reformado adiabático de gas natural**

30 Prioridad:

**08.07.2004 US 888658**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.05.2013**

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)  
7201 HAMILTON BOULEVARD  
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**GARG, DIWAKAR;  
NATARAJ, SHANKAR;  
FOGASH, KEVIN BOYLE;  
O'LEARY, JAMES RICHARD;  
LICHT, WILLIAM ROBERT;  
MEHTA, SANJAY y  
GENKIN, EUGENE S.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 404 038 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Catalizador, proceso y aparato para el pre-reformado adiabático de gas natural

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere al pre-reformado de gas natural. Más específicamente, la invención se refiere a un nuevo uso de un catalizador en la etapa del reformado con vapor adiabático para mejorar la producción de hidrógeno y gas de síntesis.

10 El proceso de reformado con vapor se usa rutinariamente en la industria del procesamiento químico para producir hidrógeno o un gas de síntesis que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, a partir de gas natural. El proceso de reformado generalmente se realiza a una temperatura y presión altas para facilitar la reacción entre el vapor y la materia prima de hidrocarburo en presencia de un catalizador de níquel soportado sobre alúmina u otro material adecuado.

15 Se han realizado muchos avances en los últimos años para mejorar la economía global del proceso de reformado con vapor. Una cantidad significativa de investigación se ha centrado en el desarrollo de catalizadores basados en níquel resistentes al coque. El desarrollo de catalizadores resistentes al coque era beneficioso debido a la presencia de hidrocarburos superiores en el gas natural que se sabe que desactivan los catalizadores de reformado convencionales por formación de coque.

20 Otro avance es la adopción del pre-reformado adiabático, que tradicionalmente tiene como su fin principal la conversión de materias primas que son difíciles de reformar con vapor en un reformador tubular de combustión (por ejemplo butano, nafta) en alimentaciones pre-reformadas que son más fáciles de reformar. Por lo tanto, se desarrolló un número de catalizadores de pre-reformado basados en níquel específicamente para tratar las materias primas más pesadas.

25 Más recientemente, algunas compañías han usado el pre-reformado para un fin muy diferente, en concreto, reducir la cantidad de vapor como subproducto que se produce junto con el producto principal hidrógeno o gas de síntesis. Los pre-reformadores pueden conseguir este objetivo permitiendo que el calor residual en el gas de escape se use para pre-calentamiento, pre-reformado y re-calentamiento de la alimentación en lugar de solo para pre-calentamiento y generación de vapor. Los catalizadores de pre-reformado convencionales, que se desarrollaron para el procesamiento de materias primas más pesadas, se han usado en pre-reformadores incluso aunque su papel se haya desplazado hacia el de reducir la producción de vapor con una alimentación de gas natural.

30 En resumen, un pre-reformador integrado apropiadamente con el reformador principal puede ofrecer un número de beneficios para pre-reformar el gas natural que incluyen: (1) reducir la cantidad de vapor como subproducto, (2) reducir la carga del reformador principal convirtiendo una parte del metano presente en la corriente de alimentación, (3) reducir la posibilidad de formación de coque en el catalizador del reformador principal convirtiendo la mayor parte de los hidrocarburos superiores presentes en la corriente de alimentación, (4) reducir la proporción de vapor a gas natural requerida para la reacción de reformado, (5) proporcionar flexibilidad en el procesamiento de la alimentación de gas natural a partir de diferentes fuentes, (6) proporcionar el lujo de pre-calentar la mezcla de alimentación gaseosa a una temperatura superior antes de introducirla en el reformador principal, y (7) aumentar la vida del catalizador y los tubos en el reformador principal.

35 La investigación limitada se ha centrado en el desarrollo de catalizadores para pre-reformar el gas natural. Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores de pre-reformado convencionales que se desarrollaron para tratar materias primas más pesadas aún se usan para pre-reformar el gas natural. Los catalizadores de pre-reformado convencionales son microporosos, tienen una alta área superficial y contienen un alto contenido de níquel. Son sensibles a la temperatura; su exposición a temperaturas excesivas provocará sinterización, formación de carbono y pérdida de actividad. Como resultado, la temperatura del gas de alimentación está limitada a menos de 550 °C porque el catalizador se desactiva rápidamente por encima de esta temperatura. Los catalizadores convencionales también son sensibles a la formación de vapor y, por lo tanto, se requieren procedimientos especiales para evitar los pre-reformadores durante la puesta en marcha y la parada. Además, los catalizadores requieren ser cambiados cada dos o tres años. Por ejemplo, véase la Patente de Estados Unidos N° 4.105.591; los documentos GB 969.637; GB 1.150.066; GB 1.155.843; la Patente de Estados Unidos N° 3.882.636; y la Patente de Estados Unidos N° 3.988.425.

40 Se ha usado otro tipo de catalizador de níquel dentro de reformadores tubulares de combustión durante muchos años. Este tipo de catalizador se expone a temperaturas considerablemente mayores que las usadas en los pre-reformadores convencionales. Este tipo de catalizador contiene una menor cantidad de níquel que los catalizadores de pre-reformado convencionales y está soportado sobre aluminato de calcio. Basándose en la experiencia comercial, este catalizador que contiene una pequeña cantidad de níquel se desactiva mucho más lentamente que los catalizadores de pre-reformado comerciales. Esta característica se debe a la superior resistencia del catalizador a la sinterización y rotura. Sin embargo, la industria tradicionalmente ha pensado que tales catalizadores son inapropiados para su uso en pre-reformadores adiabáticos porque no tendrían la actividad requerida.

65

A pesar de este pensamiento tradicional, el uso de un catalizador que contiene una pequeña cantidad de níquel en el proceso de pre-reformado adiabático de gas natural ligero se desvela en el documento EP 1241130A1. El proceso comprende una temperatura de entrada de 500 a 750 °C, usando un catalizador que contiene del 3 al 20% de níquel sobre un soporte de óxido de aluminio o aluminato de calcio con una estructura de poros bimodal específica: más del 8% de porosidad para poros de 5.000 a 200.000 Å y más del 15% de porosidad para poros de menos de 5000 Å, con una porosidad total entre el 23% y el 80%. Esta patente no reivindica el uso de un catalizador con una pequeña cantidad de níquel que se haya promovido con un material alcalino, tal como potasio y, de hecho, desalienta el uso de la promoción alcalina con una afirmación que implica que el álcali o el potasio en el catalizador reduciría la actividad: "... un catalizador de níquel que contiene un componente alcalino se usa en parte o en todos los tubos del reformador en el horno de calentamiento. Puesto que este catalizador mejora la resistencia a la deposición de carbono al finalizar la actividad, tiene la desventaja de que la cantidad necesaria de catalizador es grande".

Las Patentes de Estados Unidos N° 4.990.481 y 5.773.589 usan también catalizadores que tienen un pequeño contenido de níquel, pero desvelan solo reformado con vapor en condiciones isotérmicas, no el pre-reformado adiabático. Adicionalmente, el catalizador en la Patente de Estados Unidos N° 4.990.481 no se promueve con un material alcalino ni la patente desvela ningún beneficio que sea el resultado de hacer esto.

Aunque el uso de los pre-reformadores y el uso de los catalizadores de pre-reformado disponibles en el mercado ha sido muy eficaz para evitar que los hidrocarburos superiores entren en el reformador principal, está claro que aún existen otros problemas con el proceso. En particular, el funcionamiento de los pre-reformadores se ha visto contaminado por la desactivación de un catalizador que contiene níquel, principalmente debido a la formación de coque, inestabilidad del catalizador, sinterización, oxidación, envenenamiento con azufre o algunos otros factores.

Por consiguiente, se desea proporcionar un proceso de pre-reformado donde dicho proceso no sufra sustancialmente las deficiencias mencionadas anteriormente de otros procesos. Se desea adicionalmente proporcionar un proceso de pre-reformado de gas natural donde el rendimiento y durabilidad del catalizador esté mejorado y desarrollar un catalizador específicamente para el pre-reformado de gas natural.

### Breve resumen de la invención

Un proceso para el pre-reformado adiabático de una materia prima, comprendiendo dicho proceso: proporcionar un reactor adiabático; proporcionar un catalizador que comprende del 1 al 20% en peso de níquel y del 0,4 al 5% de potasio, donde el catalizador tiene una porosidad global del catalizador del 25 al 50% con del 20 al 80% de la porosidad global del catalizador aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å; proporcionar la materia prima que comprende gas natural y vapor, donde el gas natural contiene una concentración inicial de hidrocarburos superiores y una proporción de vapor a gas natural en la materia prima es de 1,5:1 a 5:1; pre-calentar la materia prima a una temperatura de 300 a 700 °C para proporcionar una materia prima calentada; proporcionar la materia prima calentada al reactor y producir un producto que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano no reaccionado y vapor, donde dicho producto contiene una concentración reducida de hidrocarburos superiores menor que la concentración inicial de hidrocarburos superiores para pre-reformar la materia prima.

Se proporciona adicionalmente un aparato adaptado para realizar el proceso de la invención, comprendiendo dicho aparato: un reactor adiabático; una fuente de alimentación que contiene gas natural y vapor; válvulas y tuberías que conectan la fuente de alimentación y el reactor; y un catalizador cargado en el reactor y que comprende del 1 al 20% en peso de níquel y del 0,4 al 5% en peso de potasio, que tiene una porosidad global del catalizador del 25 al 50% con del 20 al 80% de la porosidad del catalizador aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å;

Se proporciona también un catalizador para el pre-reformado adiabático de una materia prima, comprendiendo dicho catalizador del 1 al 20% en peso de níquel y del 0,4 al 5% de potasio, sobre un soporte de aluminato de calcio, donde la porosidad global del catalizador es mayor del 40% con más del 70% de la porosidad de catalizado global aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å, siendo el diámetro de poro medio mayor de 2600 Å y un área BET de nitrógeno es menor de 6,5 m<sup>2</sup>/g.

Puede encontrarse una realización adicional en las reivindicaciones dependientes.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención implica mejorar la vida útil y/o rendimiento de un catalizador usado en el pre-reformado adiabático de gas natural que contiene metano e hidrocarburos superiores tales como etano, propano y butano.

Ciertas realizaciones de la invención comprenden el uso de un catalizador de reformado promovido por álcali bimodal, disponible en el mercado, con ciertas propiedades específicas en la etapa de pre-reformado adiabático. Específicamente, estas realizaciones de la invención comprenden reemplazar un catalizador de pre-reformado disponible en el mercado, con un alto contenido de níquel, elevada área superficial y microporoso soportado sobre

aluminato de calcio (por ejemplo 65-3R suministrado por Johnson Matthey), con un catalizador de bajo contenido de níquel, promovido por potasio, de baja área superficial y macroporoso soportado sobre aluminato de calcio o magnesio. El tipo de catalizador empleado en estas realizaciones de esta invención se ha usado en ciertos reformadores tubulares de combustión durante muchos años. Sin embargo, la industria siempre ha pensado que tales catalizadores son inapropiados para su uso en pre-reformadores adiabáticos.

Preferentemente, el catalizador usado en el proceso de esta invención comprende del 1 al 20% en peso de níquel y del 0,4 al 5% de potasio. El catalizador preferentemente tiene una porosidad global del catalizador 25 al 50%, donde del 20 al 805 de la porosidad global del catalizador está aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å y donde el catalizador tiene un diámetro de poro medio de 1000 Å a 5000 Å. Además, el catalizador preferentemente tiene un área superficial de nitrógeno BET de 2 a 10 m<sup>2</sup>/g.

Un catalizador con estas propiedades tiene una estructura de poros bimodal. Los poros de diámetro grande proporcionan trayectorias para que el reactivo entre y los productos salgan del interior del gránulo de catalizador. Los poros de diámetro pequeño proporcionan una alta área superficial sobre la que se distribuyen los sitios de níquel activos. La adición de potasio ayuda en la gasificación de coque y evita que el catalizador se desactive debido al desatascamiento de poro resultante del craqueo de hidrocarburos más pesados que el metano. El resultado es un catalizador con una actividad notablemente alta y estable a temperaturas entre 500 y 700 °C, que es idealmente adecuada para pre-reformar el gas natural. Debido a que el área superficial interna es accesible, el catalizador puede formularse como gránulos de gran tamaño y retener una alta utilización del catalizador de níquel (factores de eficacia). El gránulo de gran diámetro es ventajoso porque reduce la pérdida de presión para el flujo a través del lecho catalítico. Esto hace que el catalizador sea idealmente adecuado para su uso en una aplicación de pre-reformado.

Aunque el catalizador usado en el proceso de esta invención puede tener una actividad ligeramente inferior respecto a los catalizadores de pre-reformado convencionales, el catalizador usado en el proceso de la invención puede usarse empleando pre-reformadores adiabáticos con una ventaja económica. Adicionalmente, la actividad ligeramente inferior del catalizador de la presente invención puede modificarse usando temperaturas de pre-reformado superiores. El coste de estos catalizadores está relacionado con el contenido de níquel mientras que el catalizador preferido de esta invención tiene menos del 20% de níquel, los catalizadores de pre-reformado comerciales tienen del 35 al 70% en peso de níquel. Además, el catalizador de esta invención puede funcionar a temperaturas más altas que los catalizadores de pre-reformado comerciales, reduciendo de esta manera el coeficiente de utilización del reformador tubular de combustión y reduciendo el tamaño y el coste de capital del reformador primario. El funcionamiento de un pre-reformador a una temperatura superior reduce también la quimisorción de azufre, o envenenamiento, sobre los sitios de Ni activos, que es un problema con los catalizadores de pre-reformado convencionales. Otro beneficio proporcionado por el catalizador de esta invención es el resultado de su estabilidad (baja pérdida de actividad). Esta característica permite un mayor tiempo en la corriente con un pre-reformador adiabático más pequeño. El reactor más pequeño significa un reactor con un volumen de reactor y catalizador reducidos. De esta manera, el catalizador de esta invención tiene un coste operativo y de capital global menor en una planta de hidrógeno o gas de síntesis.

En un proceso preferido de la invención, el gas natural que contiene hidrocarburos superiores se mezcla con vapor, se precalienta y se pre-reforma en un reactor adiabático cargado con un catalizador de bajo contenido de níquel, promovido por potasio, de baja área superficial y macroporoso. El producto pre-reformado contiene metano, hidrógeno, óxidos de carbono, vapor y una cantidad reducida de hidrocarburos superiores no convertidos (es decir, una cantidad de hidrocarburos superiores menor que la que hay en la materia prima de gas natural). El producto pre-reformado adiabático se calienta opcionalmente de nuevo y se reforma adicionalmente en un reformador convencional a alta temperatura.

En otro proceso preferido de la invención, el catalizador descrito en la presente invención se reduce *in situ* o dentro del pre-reformador adiabático usando una mezcla de nitrógeno e hidrógeno gaseoso antes de pre-reformar el gas natural. La mezcla de nitrógeno e hidrógeno puede contener hidrógeno que varía del 0,5 al 50%.

La alimentación al reactor de pre-reformado adiabático contiene gas natural y vapor. La proporción de vapor a gas natural en la alimentación es preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 5:1 y más preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 3:1.

El gas natural pre-reformado de acuerdo con esta invención no está particularmente limitado. Se pretrata en una unidad de desulfuración para retirar el azufre, que se sabe que envenena los catalizadores basados en níquel usados en los pre-reformadores. Se prefiere reducir el contenido de azufre de la alimentación de gas natural en el pre-reformador a un nivel por debajo de aproximadamente 100 ppb y más preferentemente por debajo de aproximadamente 30 ppb. Para retirar el azufre eficazmente del gas natural, la corriente de alimentación se mezcla con hasta un 5% de hidrógeno para mantener el catalizador de desulfuración en una forma reducida y activa e hidrodesulfurar el gas natural. En algunos casos, la cantidad de hidrógeno añadido a la corriente de alimentación que entra en el reactor de desulfuración puede ser mayor del 5%. El hidrógeno mezclado con la corriente de alimentación al reactor de desulfuración se recicla desde las etapas de recuperación y purificación de hidrógeno en

una planta de reformado. Como resultado, una corriente de alimentación que entra en el pre-reformado contiene hidrógeno además de gas natural. La cantidad de hidrógeno en la corriente de alimentación es preferentemente mayor del 0,2%.

- 5 El gas natural típicamente contiene (además de metano) impurezas en forma de hidrocarburos superiores, que son hidrocarburos con más de un átomo de carbono, tal como etano, propano y butano. El gas natural puede contener también impurezas distintas de hidrocarburos tales como dióxido de carbono, nitrógeno y humedad. La concentración típica de metano en el gas natural puede variar de aproximadamente el 85% (% en volumen o moles) a aproximadamente el 99,9%. La concentración de etano en el gas natural puede variar de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10%. La concentración de propano en el gas natural puede variar de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5%. Finalmente, la concentración de butano en el gas natural puede variar de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2%.

- 15 La alimentación al reactor de pre-reformado adiabático se alimenta en la parte superior del reactor. Puede usarse una velocidad espacial de gas seco que varía de aproximadamente 1000/h a aproximadamente 20.000/h para pre-reformar el gas natural. Más típicamente, se usa una velocidad espacial de gas seco que varía de aproximadamente 3.000/h a 8.000/h para pre-reformar el gas natural.

- 20 La mezcla de gas de alimentación tratada en un pre-reformador adiabático convencional se precalienta a una temperatura que varía de 300 a 550 °C antes de introducirla en el pre-reformador. La temperatura del gas de alimentación está limitada a menos de 550 °C debido al hecho de que se sabe que el catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel, alta área superficial y microporoso se desactiva rápidamente y por encima de esta temperatura. De hecho, se sabe que es inestable a y por encima de esta temperatura en presencia de vapor. Por otro lado, la mezcla de gas de alimentación de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención puede pre-calentarse a una temperatura que varía de 300 a 700 °C antes de introducirlo en el pre-reformador adiabático. Es posible usar una temperatura de pre-calentamiento superior con los catalizadores descritos en la presente invención debido al hecho de que los catalizadores son estables a estas temperaturas e incluso a temperaturas superiores en presencia de vapor. La temperatura real usada en el pre-reformador dependerá de la composición del gas natural y la cantidad de vapor en la mezcla de alimentación.

- 30 El uso de una mayor temperatura es importante porque (1) aumenta la extensión de conversión de metano a hidrógeno y óxidos de carbono en el pre-reformador adiabático y (2) reduce la carga en el reformador principal. Estas son las razones clave para el uso del catalizador de la presente invención en el pre-reformado de gas natural. En consecuencia, puede usarse una mayor temperatura de pre-calentamiento para un pre-reformador adiabático beneficiosamente con los catalizadores de la presente invención para aumentar la capacidad de producción de una planta existente que no puede conseguirse con los catalizadores de pre-reformado convencionales. Como alternativa, puede usarse una temperatura de pre-calentamiento superior para un pre-reformador adiabático beneficiosamente con los catalizadores de la presente invención para reducir el tamaño global de una nueva planta, reduciendo de esta manera el coste de capital global.

- 40 El pre-reformador adiabático cargado con el catalizador de acuerdo con la presente invención puede hacerse funcionar a lo largo de un intervalo de presión. Para producción de hidrógeno a gran escala, la presión preferida puede variar de aproximadamente 2,8 a 4,1 MPa (400 a 600 psia).

- 45 El catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención es un catalizador de bajo contenido de níquel. Comprende níquel en una forma elemental, que varía del 1 al 20% en peso. Más preferentemente, el contenido de níquel en el catalizador varía de aproximadamente el 10 al 20% en peso. El catalizador está soportado sobre un soporte de aluminato de calcio o aluminato de magnesio térmicamente estable.

- 50 En las realizaciones preferidas, un material alcalinotérreo, tal como por ejemplo potasio, promueve el catalizador de la presente invención. La extensión de promoción de potasio puede variar de aproximadamente el 0,4 a aproximadamente el 5% en peso. Específicamente, puede variar de aproximadamente el 0,4 a aproximadamente el 2% en peso. Más específicamente, la extensión de promoción de potasio puede variar de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1,5% en peso. La extensión de promoción de potasio en el catalizador de la presente invención es considerablemente mayor que la observada en un catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel convencional.

- 60 La porosidad se usa típicamente para medir el volumen de poros en un catalizador. Esto se define como el volumen de poros dentro del catalizador respecto al volumen total de gránulos de catalizador. Un catalizador con mayor porosidad tendrá mayor volumen de huecos y viceversa. El catalizador usado en el proceso de la presente invención tiene una porosidad global según se determina por porosimetría de mercurio que varía del 25 al 50%. Más preferentemente, tiene una porosidad global que varía del 30 al 50%. La porosidad de un catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel convencional generalmente es menor del 20%. Esto significa que la porosidad del catalizador de pre-reformado en la presente invención es más de un 25% superior que la de un catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel convencional.

- 65

Los catalizadores de pre-reformado usados en el proceso de la presente invención son de naturaleza macroporosa y tienen una distribución del tamaño de poros bimodal. Específicamente, los poros de un tamaño igual a o mayor de 500 Å aportan aproximadamente del 20 a aproximadamente el 80% de la porosidad del catalizador. Preferentemente, los poros con un tamaño igual a o mayor de 500 Å aportan de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 70% de la porosidad del catalizador. Los poros que tienen un tamaño menor de 500 Å aportan la porosidad restante del catalizador. En contraste, los poros iguales a o mayores de 500 Å aportan menos del 10% de la porosidad global en un catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel convencional.

El diámetro de poro medio determinado por porosimetría de mercurio de los catalizadores de pre-reformado de la presente invención preferentemente varía de aproximadamente 1000 Å a aproximadamente 5000 Å. Más preferentemente, el diámetro de poro medio varía de 1500 Å a aproximadamente 3000 Å. El diámetro de poro medio de los catalizadores de pre-reformado en la presente invención está próximo a dos órdenes de magnitud superior que el del catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel convencional. El diámetro de poro medio superior se debe a la presencia de poros de gran tamaño en los catalizadores de pre-reformado de la presente invención.

El área superficial BET de nitrógeno de los catalizadores de pre-reformados usados en el proceso de la presente invención preferentemente varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g. Más preferentemente, el área superficial BET de nitrógeno varía de 3 a aproximadamente 8 m<sup>2</sup>/g. El área superficial BET de nitrógeno de los catalizadores de pre-reformado de la presente invención es más de un orden de magnitud menor que la de un catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel convencional. La menor área superficial se debe al contenido de níquel reducido y a la presencia de poros de gran tamaño en los catalizadores de pre-reformado usados en el proceso de la presente invención.

Los catalizadores de pre-reformado usados en el proceso de la presente invención pueden usarse en una amplia diversidad de formas, incluyendo gránulos cilíndricos, anillos de Raschig y catalizador con forma de múltiples agujeros, etc. Los catalizadores para aplicaciones industriales se fabrican típicamente en tamaños que varían de aproximadamente 3 mm a aproximadamente 50 mm de diámetro. El tamaño ideal para cualquier aplicación dada depende de un número de factores incluyendo la forma del catalizador y la carga de níquel, la temperatura operativa, presión y composición de alimentación y la pérdida de presión permisible. El diámetro de un gránulo de catalizador de esta invención puede variar de 1 mm a 50 mm, o como alternativa de 6 mm a 50 mm. Un catalizador con forma de múltiples agujeros con un diámetro en el intervalo de 15 mm a 25 mm y una proporción de altura a diámetro de 0,5 a 1,2 generalmente será apropiado para esta aplicación.

Además de los catalizadores disponibles en el mercado con las características descritas anteriormente, la invención proporciona un nuevo catalizador para su uso en el proceso de la presente invención para pre-reformado adiabático de gas natural. Las realizaciones adecuadas de este nuevo catalizador tienen del 1 al 20% de níquel y del 0,4 al 5% de potasio sobre un soporte de aluminato de calcio, preferentemente del 5 al 20% de níquel y del 0,4 al 2% de potasio, y más preferentemente del 10 al 20% de níquel y del 0,5 al 1,5% de potasio. Las realizaciones preferidas tienen una porosidad global mayor del 40%, con más del 70% de la porosidad global del catalizador aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å. Los catalizadores preferentemente tienen un diámetro de poro medio mayor de 2600 Å. Además, los catalizadores preferentemente tienen un área BET de nitrógeno menor de 6,5 m<sup>2</sup>/g.

Los catalizadores de pre-reformado usados en el proceso de la presente invención pueden usarse en solitario en combinación con el catalizador de pre-reformado de alto contenido de níquel convencional. Por ejemplo, un catalizador de pre-reformado convencional puede ponerse en la parte superior del reactor adiabático mientras se pone un catalizador de la presente invención en el fondo. En este caso, las temperaturas de pre-reformado operativas máximas del reformador adiabático estarán limitadas a menos de 550 °C.

Como alternativa, un catalizador de pre-reformado de la presente invención puede ponerse en la parte superior del lecho mientras se pone un catalizador de pre-reformado convencional en el fondo. En este caso, puede usarse una temperatura de pre-reformado sustancialmente mayor que 550 °C. Esto es cierto porque la reacción de pre-reformado es de naturaleza endotérmica, provocando que la temperatura del lecho catalítico caiga a medida que la mezcla gaseosa de pre-reformado se desplaza hacia abajo por el lecho. Sin embargo, es importante asegurar que el catalizador de pre-reformado convencional no se exponga a una temperatura que supera los 550 °C.

### Ejemplos

La invención se ilustrará con más detalle con referencia a los siguientes Ejemplos, aunque debe entenderse que la presente invención no se considera limitada a los mismos.

Procedimiento Experimental de Pre-reformado General: se usó un micro-reactor de 0,95 cm (0,375 pulgadas) de diámetro interno para determinar la actividad de pre-reformado de metano con vapor de un catalizador de reformado promovido por álcali disponible en el mercado descrito en la presente invención y un catalizador de reformado disponible en el mercado, 65-3R (suministrado por Johnson Matthey) en condiciones operativas de pre-reformado.

En la Tabla 1 se describen las propiedades específicas de un catalizador de pre-reformado disponible en el mercado y el catalizador de la presente invención usado en los ejemplos.

Tabla 1

5

	Catalizador de Pre-reformado Comercial	Catalizador de la Presente Invención
Contenido de Níquel como Ni, %	41,4	19,2
Soporte	Aluminato de Ca con algo de sílice	Aluminato de Calcio
Potasio, %	0,3	1,1
Área BET de nitrógeno, m <sup>2</sup> /g	146	6,5
Diámetro de poro medio, Å	52	2554
Porosidad, %	19	39
Poros <500 Å, % de la porosidad total	91,2	30,4
Poros >500 Å, % de la porosidad total	8,8	69,6

Debido al gran tamaño de los gránulos del catalizador según se reciben, éstos pueden aplastarse y tamizarse a un tamaño de partícula promedio de 0,33 mm antes de usarlos en el micro-reactor. Se cargó en el reactor una pequeña cantidad (0,64 g) del catalizador descrito en la presente invención o catalizador de pre-reformado 65-3R diluido con partículas de alúmina inerte. El reactor se calentó a aproximadamente 400 °C (temperatura del punto de consigna) bajo una mezcla fluida de nitrógeno e hidrógeno 50/50 a una presión operativa constante de 2,8 MPa (400 psig). El catalizador se redujo o acondicionó durante cuatro horas bajo un flujo de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno 50/50. Posteriormente, se inició el flujo de una mezcla que contenía 3000 sccm de vapor, 100 sccm de metano puro y 50 sccm de hidrógeno a través del reactor para experimentar la reacción de pre-reformado. La reacción de pre-reformado se realizó a tres temperaturas de catalizador diferentes que variaban de 425 a 475 °C. La composición y caudal del producto gaseoso y la temperatura del catalizador se registraron periódicamente para realizar el balance de materia y determinar la conversión de metano y la velocidad de reacción.

10

15

Ejemplos 1 a 3

20

Se usó el procedimiento de pre-reformado general descrito anteriormente para determinar la actividad de un catalizador de pre-reformado disponible en el mercado (65-3R) para pre-reformar metano puro. Una temperatura de catalizador real de 435 °C dio como resultado una conversión de metano del 6,6%. La Tabla 2 tabula las condiciones y da los resultados para los Ejemplos 1 a 3.

25

Tabla 2. Ejemplos 1-6.

Ejemplo	Catalizador	Temperatura del Catalizador	Resultados del Reformado (Conversión de Metano, %)
1	Pre-reformado	435 °C	6,6%
2	Pre-reformado	455 °C	8,4%
3	Pre-reformado	470 °C	9,8%
4	Presente Invención	441 °C	5,1%
5	Presente Invención	456 °C	6,9%
6	Presente Invención	470 °C	8,9%

Los datos en la Tabla 2 muestran un aumento en la conversión de metano con un aumento en la temperatura real del catalizador. La conversión a estas temperaturas bajas es baja, puesto que es la máxima conversión posible en equilibrio termodinámico.

30

Ejemplos 4 a 6

35

Se usó el procedimiento de pre-reformado general descrito anteriormente para determinar la actividad del catalizador descrito en la presente invención para el pre-reformado de metano puro. Una temperatura del catalizador real de 441 °C dio como resultado una conversión de metano del 5,1%. La Tabla 2 tabula las condiciones y resultados para los Ejemplos 4 a 6

Una vez más, los datos en la Tabla 2 mostraron un aumento en la conversión de metano con un aumento en la temperatura real del catalizador. La conversión a estas bajas temperaturas es baja, puesto que es la máxima conversión posible en el equilibrio termodinámico.

- 5 Obsérvese también que los valores de conversión obtenidos con el catalizador de la presente invención son algo menores que los valores obtenidos con un catalizador de pre-reformado comercial 65-3R, con ambos catalizadores en forma triturada. Sin embargo, los valores de conversión observados con el catalizador de la presente invención están dentro del intervalo aceptable para el pre-reformado de gas natural. En consecuencia, el catalizador de reformado promovido por potasio de la presente invención es adecuado para pre-reformar gas natural.
- 10 Aunque la invención se ha descrito en detalle con referencia a ejemplos específicos de la misma, será evidente para un experto en la materia que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones a la misma sin alejarse del alcance de la misma.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para pre-reformar adiabáticamente una materia prima, comprendiendo dicho proceso:
  - 5 proporcionar un reactor adiabático; proporcionar un catalizador que comprende del 1 al 20% en peso de níquel y del 0,4 al 5% de potasio, donde el catalizador tiene una porosidad global del catalizador del 25 al 50%, donde del 20 al 80% de la porosidad global del catalizador está aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å; proporcionar la materia prima que comprende gas natural y vapor, donde el gas natural contiene una concentración inicial de hidrocarburos superiores, y una proporción de vapor a gas natural en la materia prima es de 1,5:1 a 5:1; proporcionar la materia prima a una temperatura de 300 a 700 °C para proporcionar una materia prima calentada; proporcionar la materia prima calentada al reactor; y producir un producto que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano no reaccionado y vapor, donde dicho producto contiene una concentración reducida de hidrocarburos superiores menor que la concentración inicial de hidrocarburos superiores para pre-reformar la materia prima.
  - 20 2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente alimentar el producto a un reformador de metano con vapor de combustión para reformar adicionalmente el producto.
  3. El proceso de la reivindicación 1, donde el gas natural se desulfura hasta un contenido de azufre de menos de aproximadamente 100 ppb antes de proporcionar la materia prima al reactor, preferentemente a un contenido de azufre de menos de aproximadamente 30 ppb antes de proporcionar la materia prima al reactor.
  - 25 4. El proceso de la reivindicación 1, donde la materia prima contiene hidrógeno gaseoso.
    5. El proceso de la reivindicación 4, donde la materia prima contiene más de aproximadamente el 0,2% de hidrógeno gaseoso.
  - 30 6. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende del 5 al 20% en peso de níquel y preferentemente comprende del 10 al 20% de níquel.
  7. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador está soportado sobre aluminato de calcio o aluminato de magnesio.
  - 35 8. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador tiene una porosidad global del 30 al 45%.
  9. El proceso de la reivindicación 1, donde del 50 al 80% de la porosidad del catalizador está aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å.
  - 40 10. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador tiene un diámetro de poro medio de 1000 Å a 5000 Å, preferentemente de 1500 Å a 3000 Å.
  - 45 11. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador tiene un área superficial BET de nitrógeno de 2 a 10 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 2 a 8 m<sup>2</sup>/g.
  12. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador contiene del 0,4 al 2% en peso de potasio, preferentemente del 0,5 al 1,5% de potasio.
  - 50 13. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador tiene un diámetro de partícula de 1 mm a 50 mm, preferentemente de 6 mm a 50 mm.
  14. El proceso de la reivindicación 1, donde una mezcla de nitrógeno gaseoso e hidrógeno gaseoso se proporciona al reactor antes de proporcionar la materia prima al reactor, para reducir el catalizador dentro del reactor.
  - 55 15. El proceso de la reivindicación 14, donde la mezcla de nitrógeno gaseoso e hidrógeno gaseoso contiene una concentración de hidrógeno que varía del 0,5 al 50%.
  - 60 16. El proceso de la reivindicación 1, donde una concentración de metano en el gas natural es del 85 al 99,9%.
  17. El proceso de la reivindicación 1, donde una concentración inicial de hidrocarburos superiores en el gas natural es del 1 al 15%.
  - 65 18. El proceso de la reivindicación 1, donde una concentración de etano en el gas natural es del 0,1 al 10%, una concentración de propano en el gas natural es del 0,1 al 5% y una concentración de butano en el gas natural es del 0,1 al 2%.

19. El proceso de la reivindicación 1, donde la proporción de vapor a gas natural en la materia prima varía de 1,5:1 a 3:1.
- 5 20. El proceso de la reivindicación 1, donde la concentración reducida de hidrocarburos superiores es un 70% menor que la concentración inicial de hidrocarburos superiores, preferentemente es un 80% menor que la concentración inicial de hidrocarburos superiores, y más preferentemente es un 90% menor que la concentración inicial de hidrocarburos superiores.
- 10 21. El proceso de la reivindicación 1, donde se incluye al menos un catalizador de pre-reformado adicional en el reactor además del catalizador de la reivindicación 1.
- 15 22. El proceso de la reivindicación 21, donde el catalizador adicional se coloca en una parte superior del reactor, por encima del catalizador de la reivindicación 1, y la materia prima se precalienta a una temperatura de 300 a 550 °C para proporcionar una materia prima calentada.
- 20 23. El proceso de la reivindicación 21, donde el catalizador de la reivindicación 1 se pone en una parte superior del reactor, por encima del catalizador adicional, y la materia prima se precalienta a una temperatura de 550 a 750 °C para proporcionar una materia prima calentada.
- 25 24. Un aparato adaptado para realizar el proceso de la reivindicación 1 comprendiendo dicho aparato:  
un reactor adiabático;  
una fuente de alimentación que contiene gas natural y vapor;  
válvulas y tuberías que conectan la fuente de alimentación y el reactor; y  
un catalizador cargado en el reactor y que comprende del 1 al 20% en peso de níquel y del 0,4 al 5% en peso de potasio, que tiene una porosidad global del catalizador del 25 al 50%, donde del 20 al 80% de la porosidad del catalizador está aportada por poros que tienen diámetros de poro de al menos 500 Å.
25. El aparato de la reivindicación 1, donde el catalizador es como se ha definido en las reivindicaciones 6 a 13.