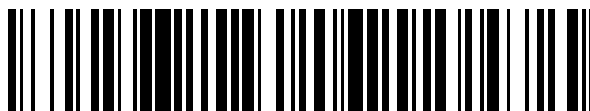


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 186**

51 Int. Cl.:
C01B 3/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08166809 .7**

96 Fecha de presentación: **16.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2050714**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **APARATO Y PROCEDIMIENTO DE REFORMADOR CON VAPOR/HIDROCARBUROS POR FASES.**

30 Prioridad:
18.10.2007 US 874497

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.02.2012

73 Titular/es:
**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
7201 HAMILTON BOULEVARD
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:
**Peng, Xiang-Dong;
Repasky, John Michael y
Herb, Blaine Edward**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 374 186 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

Aparato y procedimiento de reformador con vapor/ hidrocarburos por fases

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un aparato y procedimiento para reformado con vapor de hidrocarburos gaseosos para formar un gas de síntesis que comprende hidrógeno.

10 El hidrógeno puede producirse a partir de hidrocarburos contenidos en compuestos tales como carbón gasificado, coque, petróleo, y productos de desecho de refinería de petróleo así como gas natural, biogás y otros compuestos, usando un proceso de reformado con hidrógeno. Un ejemplo bien conocido de este proceso es el reformado de metano con vapor, en el que se hace que reaccionen metano y vapor a unas temperaturas de entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 1.000 °C en la presencia de un catalizador de metal para producir un gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno tal como se describe en la ecuación química $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$. Una parte del monóxido de carbono que se produce de este modo puede convertirse adicionalmente en hidrógeno y dióxido de carbono por la reacción de desplazamiento de gas de agua tal como se describe en la ecuación química $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ para aumentar adicionalmente el contenido en hidrógeno del gas de síntesis. El gas de síntesis con contenido en hidrógeno y dióxido de carbono puede tratarse adicionalmente a continuación en una unidad de purificación, tal como una unidad de adsorción por cambio de presión, para separar el dióxido de carbono y otros gases constituyentes no deseados para producir un gas producto que tiene una alta concentración de hidrógeno.

25 Los reactores de reformado con hidrógeno para la producción industrial de hidrógeno de acuerdo con el proceso de reformado que se menciona anteriormente comprenden una pluralidad de tubos de metal, cada uno normalmente de 7 a 15 cm de diámetro y 9 de 12 metros de longitud, que contienen un medio granulado, tal como microgránulos de cerámica que soportan el catalizador de metal, por ejemplo, níquel en la forma de óxido de níquel (NiO). El óxido de níquel se reduce a níquel con hidrógeno y/o metano o gas natural y se vuelve activo para la reacción de reformado de hidrógeno. Debido a que la reacción de reformado es endotérmica, los tubos se calientan dentro de unos límites de temperatura adecuados para soportar las reacciones químicas a la vez que no se superan los límites de temperatura de los tubos.

35 El documento EP 1 734 002 da a conocer un reformador con vapor/ hidrocarburo que emplea una primera sección de reformador calentada de forma radiante convencional y una segunda sección de reformador calentada por gas de combustión. La segunda sección de reformador comprende unos tubos con contenido de catalizador para un reformado parcial de una corriente de hidrocarburo. Los tubos con contenido de catalizador en la segunda sección de reformador se disponen en un conducto para transportar el gas de combustión a partir de la primera sección de reformador, que recibe de este modo calor a partir de los gases de combustión. Los gases de combustión fluyen o bien en el sentido de la corriente o contracorriente con respecto al gas de proceso en los tubos con contenido de catalizador en la segunda sección de reformador. La corriente de hidrocarburo parcialmente reformada a partir de la segunda sección de reformador se alimenta a los tubos con contenido de catalizador en la primera sección de reformador, produciendo de este modo un gas de síntesis rico en hidrógeno.

45 El documento EP 1 403 217 da a conocer un proceso y aparato para la preparación de gas de síntesis mediante un reformado de CO_2 y/o vapor catalítico de una materia prima de hidrocarburo que comprende las siguientes etapas: (a) calentar la mezcla de reacción de la materia prima de hidrocarburo y vapor y/o CO_2 en la sección de calor de desecho con contenido en gas de combustión a partir del reformador de caldeo tubular; (b) reformado adiabático de la mezcla de reacción en el exterior de la sección de calor de desecho por contacto con un catalizador de reformado sólido; (c) repetir las etapas (a) y (b) hasta que se alcanza la composición y temperatura deseadas de la mezcla de reacción; y (d) alimentar la mezcla de reacción al reformador de caldeo tubular y realizar un reformado adicional de la mezcla a la composición y temperatura deseadas, en los que el reformado adiabático de la mezcla de reacción se lleva a cabo en el sistema de canalizaciones de gas de proceso en la sección de calor de desecho con contenido en gas de combustión, teniendo el sistema de canalizaciones unas zonas adiabáticas en el exterior de la sección de calentamiento y conteniendo catalizadores de reformado sólido que comprenden uno o más elementos de estructura catalizada.

60 La patente de los Estados Unidos con n.º 2.537.708 da a conocer un proceso para la manufactura de una mezcla de CO y H_2 , que comprende hacer que reaccionen entre sí en la primera fase en la presencia de un catalizador apropiado una mezcla de vapor, normalmente un hidrocarburo gaseoso y dióxido de carbono a unas temperaturas dentro del intervalo desde aproximadamente 704 °C hasta 816 °C (de 1.300° a 1.500 °F) y a unas presiones de un calibre desde aproximadamente 0,1 hasta 1,0 MPa (de 15 a 150 psi) para formar un producto con contenido en CO, H_2 , y CO_2 y un hidrocarburo sin modificar y a continuación hacer que pase este producto a través de una zona de oxidación en la que se dispone una pluralidad de lechos separados de catalizador y en el interior de los que entran en contacto los dichos CO, H_2 , CO_2 e hidrocarburo sin modificar con un gas libre de contenido de oxígeno, dando lugar de este modo al quemado de combustibles y a la liberación de calor mediante lo cual la parte restante del hidrocarburo sin modificar se convierte en gran medida en CO e hidrógeno, estando el proceso además

caracterizado por que al menos una parte del gas con contenido en oxígeno se inyecta en el interior de la zona de oxidación en los espacios entre los lechos de catalizador.

5 La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos con n.º US2004/0063797 da a conocer un proceso y sistema para la producción de gas de síntesis a partir de una materia prima de hidrocarburo que comprende las etapas de reformado con vapor catalítico endotérmico y/o adiabático y reformado con vapor autotérmico en serie, en los que el reformado con vapor se lleva a cabo en una o más fases endotérmicas en serie o en una o más fases de reformado con vapor adiabático en serie con un calentamiento intermedio de materia prima gas que deja las fases de reformado adiabático y en las que el gas con contenido en monóxido de carbono que se caracteriza por que tiene una razón molar de hidrógeno con respecto a carbono de menos de 4,5 se añade antes de al menos una de las fases de reformado con vapor endotérmico o adiabático y/o antes de la etapa de reformado con vapor autotérmico.

15 Los aparatos y procedimientos de reformado con vapor de la técnica anterior adolecen de varias desventajas. Por ejemplo, el problema de ensuciamiento de catalizador debido a la formación de carbono sobre el catalizador, que se conoce como "coquización", limita la eficiencia del proceso limitando la mínima razón de vapor con respecto a carbono del proceso. Sería ventajoso reducir la razón de vapor con respecto a carbono sin la coquización del catalizador y reducir la energía requerida, y de este modo el coste para producir hidrógeno.

20 Breve resumen de la invención

La invención se refiere a un reformador con vapor/ hidrocarburo para la producción de un gas de síntesis que comprende hidrógeno a partir de un hidrocarburo gaseoso y vapor. El reformador se calienta de forma convectiva mediante un gas caliente y comprende una cámara que tiene una entrada para la recepción del gas caliente y una salida para la descarga del gas caliente. Una pluralidad de primeros tubos se encuentra en el interior de la cámara. Los primeros tubos contienen un catalizador de reformado con vapor. Cada uno de los primeros tubos tiene una primera entrada de tubo para la recepción de una primera mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor y una primera salida de tubo para la descarga de un primer gas parcialmente reformado. Un recipiente de mezclado tiene una primera entrada en comunicación de fluidos con las primeras salidas de tubo para la recepción del primer gas parcialmente reformado. El recipiente de mezclado también tiene una segunda entrada para la recepción de una segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso, y una salida de recipiente de mezclado. Una pluralidad de segundos tubos se encuentra en el interior de la cámara. Los segundos tubos contienen un catalizador de reformado con vapor. Cada uno de los segundos tubos tiene una segunda entrada de tubo en comunicación de fluidos con la salida de recipiente de mezclado y una segunda salida de tubo para la descarga de un segundo gas parcialmente reformado.

35 La invención también abarca un procedimiento de reformado con vapor de hidrocarburos gaseosos para producir el gas de síntesis usando el reformador que se menciona anteriormente. El procedimiento comprende:

- 40 (a) calentar la cámara con el gas caliente;
- (b) hacer que pase la primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor a través de los primeros tubos;
- (c) transferir calor de forma convectiva desde el gas caliente hasta los primeros tubos;
- (d) hacer que reaccione la primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor con el catalizador de reformado en los primeros tubos para producir el primer gas parcialmente reformado que tiene una más alta concentración de hidrógeno que la primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor;
- 45 (e) combinar el primer gas parcialmente reformado con la segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso en el recipiente de mezclado;
- (f) hacer que pase el primer gas parcialmente reformado y la segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso a través de los segundos tubos;
- (g) transferir calor de forma convectiva desde el gas caliente hasta los segundos tubos; y
- 50 (h) hacer que reaccione el primer gas parcialmente reformado y la segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso con el catalizador en los segundos tubos para producir el segundo gas parcialmente reformado que tiene una más alta concentración de hidrógeno que el primer gas parcialmente reformado.

55 En otra realización, un reformador con vapor/ hidrocarburo calentado de forma convectiva para la producción de un gas de síntesis que comprende hidrógeno a partir de un hidrocarburo gaseoso y vapor comprende una cámara que tiene una entrada para la recepción del gas caliente y una salida para la descarga del gas caliente. Una pluralidad de fases de reformador se encuentra en una comunicación de fluidos en serie unas con otras. Cada fase de reformador se encuentra en el interior de la cámara y comprende una pluralidad de tubos que contiene un catalizador de reformado con vapor. Cada uno de los tubos tiene una entrada para la recepción de un gas y una salida para la descarga de un gas. Cada fase de reformador también incluye una pluralidad de recipientes de mezclado, encontrándose uno de los recipientes de mezclado entre cada fase de reformador. Cada recipiente de mezclado tiene una primera entrada en comunicación de fluidos con los tubos de una de las fases de reformador y una segunda entrada para la recepción de una mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso. Cada recipiente de mezclado también tiene una salida de recipiente de mezclado en comunicación de fluidos con los tubos de otra de las fases de reformador.

Otro procedimiento de acuerdo con la invención que se usa con el reformador inmediatamente anterior comprende:

- 5 (a) calentar la cámara con el gas caliente;
 (b) hacer que pasen el hidrocarburo gaseoso y vapor en serie a través de la pluralidad de fases de reformador;
 (c) transferir calor de forma convectiva al hidrocarburo gaseoso y vapor en cada una de las fases de reformador;
 10 (d) hacer que reaccione el hidrocarburo gaseoso y vapor con el catalizador de reformado en cada una de las fases de reformador, produciendo de este modo un gas parcialmente reformado con una concentración de hidrógeno aumentada después de cada una de las fases de reformador; y
 e) mezclar una alimentación nueva que comprende un hidrocarburo gaseoso con el gas parcialmente reformado entre cada una de las fases de reformador.

15 Breve descripción de varias vistas de los dibujos

La figura 1 es una ilustración esquemática de un reformador de hidrocarburo/ vapor por fases de acuerdo con la invención;

20 La figura 2 es una vista en sección de una parte del reformador que se muestra en la figura 1 y que se toma a partir del círculo que se indica como "figura 2, 3";

La figura 3 es una vista en sección de una realización alternativa de una parte del reformador que se muestra en la figura 1 y que se toma a partir del círculo que se indica como "figura 2, 3";

25 La figura 4 es una vista en sección de un componente del reformador que se toma en el círculo que se indica como "figura 4" en la figura 1;

La figura 5 es una vista en sección de un componente del reformador que se toma en el círculo que se indica como "figura 5" en la figura 1;

30 La figura 6 es una vista en sección de un componente del reformador;

Las figuras 7 a 10 son unas vistas esquemáticas de unas realizaciones alternativas de reformadores de acuerdo con la invención;

35 La figura 11 es una ilustración esquemática de un reformador de convención de una fase de la técnica anterior; y

La figura 12 es una ilustración esquemática de un reformador de convención de dos fases de acuerdo con la invención.

40

Descripción detallada de la invención

45 La figura 1 muestra una representación esquemática de un reformador de vapor hidrocarburo 10 para la producción de un gas de síntesis que comprende hidrógeno a partir de hidrocarburos gaseosos y vapor de acuerdo con la invención. El reformador 10 comprende una cámara 12 que tiene una entrada 14 para la admisión de gases calientes 16 en la cámara, y una salida 18 para la descarga de los gases calientes a partir de la cámara. Los gases calientes pueden ser unos productos de combustión tales como gases de combustión que se recuperan de otros procesos, así como un gas caliente de síntesis.

50 Una pluralidad de fases de reformador 20 se encuentra en el interior de cámara 12. Cada fase de reformador comprende una pluralidad de tubos 22 que contiene un catalizador de reformado con vapor. Los tubos de una fase pueden ser, por ejemplo, de entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 25 cm de diámetro y de entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 12 metros de longitud. Los tubos pueden estar formados de materiales de aleación de alta temperatura tales como acero inoxidable, Incolloy 800, inconel 600 o microaleaciones tales como HP-50, que pueden soportar unas temperaturas en el intervalo de 425 a aproximadamente 1.000 °C y más preferiblemente de entre aproximadamente 540 y aproximadamente 800 °C, que se corresponden con el intervalo de temperatura a lo largo del que se ejecuta el proceso de reformado de vapor/ hidrocarburo. Tal como se muestra en detalle en la figura 2, el catalizador de reformado 24 puede adoptar la forma de un medio granulado, tal como unos microgránulos de cerámica 26 que se recubren con un catalizador a base de metal 28, tal como óxido de níquel, que cataliza la reacción vapor - hidrocarburo. La figura 3 muestra otra realización de un catalizador de reformado 24, que comprende unos soportes estructurales 30 que se recubren con el catalizador a base de metal 28. Varios tipos de soportes estructurales son factibles, tales como los que se comercializan a través de Sulzer Chemtech Ltd. de Winterthur, Suiza. Estos soportes estructurales comprenden una pluralidad de placas configuradas con el fin de presentar una gran área superficial, desviar una corriente de gas que pasa a través de los tubos, y permitir que el gas fluya con una baja resistencia. La configuración particular de tales soportes estructurales varía, pero incluye unas placas que tienen un corrugado orientado en ángulo en la dirección del flujo de gas, materiales corrugados en

cruz que tienen unas placas planas que se alternan con placas corrugadas así como disposiciones de flujo radial y de flujo cordal.

5 Con referencia de nuevo a la figura 1, los tubos 22 de las fases de reformador 20 se calientan principalmente de forma convectiva por los gases calientes 16 en el interior de la cámara para sostener la reacción de reformado de vapor/ hidrocarburo endotérmica, que tiene lugar cuando una primera mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor 32 entra en contacto con el catalizador de reformado en el interior de los tubos. Los tubos 22 tienen unas entradas 34 que se encuentran en comunicación de fluidos con un colector de distribución 36 que conduce la mezcla de vapor y de hidrocarburo gaseoso 32 hacia los tubos de reformador 22. El colector de distribución 36 se muestra en detalle en la figura 4 y comprende una carcasa 38 que tiene una entrada 40 y una pluralidad de salidas 42 que distribuyen la mezcla de gas hacia las entradas 34 de los tubos 22.

15 Tal como se muestra en las figuras 1 y 5, los tubos 22 tienen unas salidas 44 que se encuentran en comunicación de fluidos con un colector de recogida 46, que se muestra en detalle en la figura 5, el colector de recogida 46 comprende una carcasa 48 que tiene una pluralidad de entradas 50 en comunicación de fluidos con las salidas 44 de los tubos 22, y una salida 52. La figura 1 también muestra el colector de recogida 46 en comunicación de fluidos con un recipiente de mezclado 54. Un ejemplo de un recipiente de mezclado se muestra en detalle en la figura 6, y comprende una pieza de empalme de tuberías en T 56 que tiene una primera entrada 58 en comunicación de fluidos con el colector de recogida 46, y una segunda entrada 60 que recibe una mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso (que puede incluir vapor) para su mezclado con el gas que sale a partir de los tubos 22 de la primera fase 20. Para facilitar el mezclado de los gases en el interior de los elementos de mezclado estático de recipiente de mezclado 62 pueden incluirse en el interior de un diámetro interior 64 del recipiente de mezclado. Los elementos de mezclado estático pueden adoptar la forma de elementos geométricos, tal como placas de deflector o bandas dispuestas de forma helicoidal que usan la energía del flujo que pasa a través del recipiente de mezclado para mezclar dos o más fluidos. Alternativamente, el recipiente de mezclado debería de tener una longitud suficiente aguas abajo de las entradas 58 y 60 para garantizar un mezclado adecuado de las corrientes de gas.

30 El recipiente de mezclado 54 tiene una salida 66 que se encuentra en comunicación de fluidos con otro colector de recogida 36a tal como se muestra en la figura 1. El colector de recogida 36a se encuentra en comunicación de fluidos con una segunda fase de reformador 20a, que se encuentra en el interior de la cámara 12. En una configuración preferida, la segunda fase de reformador 20a se encuentra entre la entrada de cámara 14 y la primera fase de reformador 20. Esta configuración permite que la mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor entrante 32 en la primera fase de reformador 20 se caliente de forma convectiva por el gas caliente 16 después de que el gas 16 ya ha suministrado parte de su calor a la segunda fase de reformador 20a. Como resultado, una cantidad más grande de calor de nivel inferior se usará para proporcionar un calentamiento perceptible de la mezcla de gas entrante relativamente fría 32, evitando de este modo las desventajas asociadas con el uso de calor de alto nivel para unos requisitos de calentamiento de bajo nivel.

40 Un procedimiento de reformado de vapor/ hidrocarburo que usa el aparato de acuerdo con la invención se describe a continuación con referencia a la figura 1. La primera mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor 32 (que se conoce como la alimentación nueva a la primera fase) se suministra al colector de distribución 36 a una temperatura de entre aproximadamente 370 y aproximadamente 700 °C y una presión de entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 5 MPa para unos procesos de reformado de vapor - metano típicos. La razón de vapor con respecto a carbono de la alimentación nueva 32 es de entre aproximadamente 1,5 y 45 aproximadamente 3,5. El colector de distribución 36 conduce la alimentación nueva 32 a la primera fase de reformador 20, que se calienta de forma convectiva mediante los gases calientes 16 en el interior de la cámara 12 hasta una temperatura de entre aproximadamente 540 y aproximadamente 650 °C. El gas caliente 16 se introduce en la cámara 12 a una temperatura de entre aproximadamente 650 y aproximadamente 1.540 °C y una presión de entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 14 MPa, y sale de la cámara a una temperatura de entre aproximadamente 425 y aproximadamente 700 °C. La presión atmosférica es típica de un gas de combustión caliente que deja un horno y 14 MPa sería típico de un gas caliente de síntesis a partir de una unidad de oxidación parcial.

55 Las reacciones de reformado de vapor/ hidrocarburo se catalizan en el interior de los tubos 22 de la primera fase de reformador y la alimentación nueva 32 se reforma parcialmente en un primer gas parcialmente reformado 70 que sale de la primera fase de reformador que tiene una concentración de hidrógeno de entre aproximadamente un 2 % y aproximadamente un 20 % tal como se expresa en húmedo. El primer gas parcialmente reformado 70 fluye a través del colector de recogida 46 y al interior del recipiente de mezclado 54 en el que éste se mezcla con una segunda mezcla 72 que comprende un hidrocarburo gaseoso (que se conoce como la alimentación nueva a la segunda fase) a una temperatura de entre aproximadamente 370 y aproximadamente 700 °C, y una presión de entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 14 MPa. La alimentación nueva 72 se combina preferiblemente con vapor en una razón de vapor a carbono de hasta aproximadamente 2, si bien menor que la razón de vapor a carbono de la alimentación nueva a la primera fase 32. Una mezcla 73 que comprende el primer gas parcialmente reformado 70 y la alimentación nueva 72 (y el vapor, si está presente) sale del recipiente de mezclado 54 a través de la salida de recipiente de mezclado 66 y se introduce en el segundo colector de distribución 36a. El colector 36a conduce la mezcla de gas 73 hacia la segunda fase de reformador 20a que se calienta de forma

convectiva hasta una temperatura de entre aproximadamente 540 y aproximadamente 1.000 °C por el gas caliente 16 en el interior de la cámara 12. De nuevo, las reacciones de reformado con vapor se catalizan en el interior de los tubos 22 de la segunda fase de reformador 20a, produciendo un segundo gas parcialmente reformado 74 que tiene una más alta concentración de hidrógeno que el primer gas parcialmente reformado 70. El segundo gas parcialmente reformado 74 que sale de la segunda fase de reformador 20a tiene una concentración de hidrógeno de entre aproximadamente un 5 % y aproximadamente un 50 %, expresado en húmedo.

Una tercera fase de reformador puede añadirse para un procesamiento adicional. El aparato 10a, que se muestra en la figura 7, es similar al aparato 10 de la figura 1, pero tiene un segundo colector de recogida 46a en comunicación con un segundo recipiente de mezclado 54a. El segundo gas parcialmente reformado 74 se recibe en el segundo colector de recogida 46a y se mezcla en el segundo recipiente de mezclado 54a con una mezcla de gas 76 que comprende un hidrocarburo gaseoso y que se conoce como la alimentación nueva a la tercera fase. La alimentación nueva 76 y el segundo gas parcialmente reformado 74 comprenden una mezcla 75 que se alimenta a través de un tercer colector de distribución 36b a la tercera fase de reformador que se menciona anteriormente 20b para aumentar adicionalmente la concentración de hidrógeno del segundo gas parcialmente reformado 74. La alimentación nueva a la tercera fase 76 que comprende un hidrocarburo gaseoso puede también mezclarse con vapor en una razón de vapor a carbono de hasta aproximadamente 2, pero preferiblemente menor que la razón de vapor a carbono de la alimentación nueva a la segunda fase 72 que se alimenta a la primera recipiente de mezclado 54. Un tercer gas parcialmente reformado 78 sale de la tercera fase de reformador 20b. Esta corriente de gas puede alimentarse a unas fases de reformado similar adicionales a las que se describen anteriormente, o ésta puede ser el gas de síntesis que se lleva lejos para un procesamiento adicional, tal como una separación del hidrógeno en una unidad de adsorción por cambio de presión. En cualquiera de las fases de reformador la razón de vapor a carbono de la alimentación nueva en esa fase es preferiblemente menor que la razón de vapor a carbono de la alimentación nueva de una fase anterior. Esto da como resultado una razón de vapor a carbono promedio o global para el proceso que es inferior que la razón de vapor a carbono de un proceso de reformado en única fase. La razón de vapor a carbono promedio o global para un sistema de reformadores por fases de acuerdo con la invención se define como la razón del flujo molar de vapor total en las alimentaciones nuevas a todas las fases en relación con el flujo molar de carbono total en las alimentaciones nuevas a todas las fases.

Tal como se muestra en la figura 8, el aparato 10 puede usarse como un equipo de prerreformado para un reformador de caldeo 80. El reformador de caldeo 80 comprende un horno 82 en el que se quema combustible para calentar una fase de reformador de caldeo 20c que comprende unos tubos 22 que contienen un catalizador de reformado con vapor. Al contrario que la transferencia de calor por convección asociada con el equipo de prerreformado, el calentamiento de la fase de reformador de caldeo se realiza principalmente mediante una transferencia de calor por radiación a los tubos. La fase de reformador de caldeo 20c recibe el segundo gas parcialmente reformado 74 a partir de la segunda fase de reformador calentada de forma convectiva 20a y produce un gas reformado adicional 90. Los gases de combustión calientes 84 que se producen en el interior del horno pueden suministrarse a la cámara 12 a través de un conducto 86 para calentar de forma convectiva las varias fases de reformado 20, 20a.

La figura 8A ilustra otra realización de un aparato de acuerdo con la invención en el que los tubos 22 de la segunda fase 20 se extienden al interior del reformador de caldeo 80 en el que el segundo gas parcialmente reformado 74 a partir de la segunda fase de reformador calentada de forma convectiva 20a se reforma adicionalmente para producir un gas reformado adicional 90. Esta configuración elimina la necesidad de los colectores de recogida y de distribución entre el equipo de prerreformado y el reformador de caldeo.

La figura 9 ilustra un reformador de caldeo 88 que tiene un equipo de prerreformado en tres fases 10a que recibe sus gases calientes 84 a partir del horno 82 de la fase de reformador de caldeo 20c. La fase de reformador 20c recibe el tercer gas parcialmente reformado 78 a partir de la tercera fase de reformador 20b y produce un gas reformado adicional. Se entiende que podrían usarse más de tres fases de prerreformado en el aparato y procedimiento de acuerdo con la invención, y los gases calientes 84 que calientan las fases de reformado en la cámara 12 podrían proporcionarse a partir de muchas otras fuentes tal como un gas de combustión a partir de unos procesos de combustión tales como hornos de reformado, turbinas de gas, hornos de fundición de vidrio, hornos de tratamiento por calor y gas caliente de síntesis a partir de procesos de reformado tales como reformado de metano con vapor, ATR y oxidación reducción parcial.

La figura 10 muestra otra realización 10b del reformador de acuerdo con la invención en la que las fases de reformado 20 y 20a se disponen sustancialmente en paralelo a un trayecto de flujo 92 de gases a través de la cámara 12, calentando de este modo los gases en el interior de las fases de reformado en paralelo en lugar de en serie. El flujo de gases a través de las fases en relación con el flujo de gas caliente a través de la cámara podría ser en el sentido de la corriente o contracorriente.

La disposición y las direcciones de flujo de las fases para el aparato de acuerdo con la invención no se limitan a las que se describen anteriormente, debido a que éstas son sólo a modo de ejemplo. Para las realizaciones de dos fases, la segunda fase puede encontrarse en el interior de la cámara aguas arriba de la primera (tal como se describe) o la primera fase puede encontrarse aguas arriba de la segunda, en relación con la dirección de flujo del

gas caliente. Para la realización de tres fases, cualquier combinación en el orden de las fases es factible, tal como (enumerado de aguas arriba a aguas abajo) 1^a, 2^a, 3^a; 3^a, 2^a, 1^a; 1^a, 3^a, 2^a; 3^a, 1^a, 2^a; 2^a, 1^a, 3^a; y 2^a, 3^a, 1^a. El flujo de gas a través de los tubos de las fases puede ser un flujo transversal al flujo de gas caliente a través de la cámara, en el sentido de la corriente con el gas caliente, contracorriente, y cualesquiera combinaciones de corriente transversal, en el sentido de la corriente y/o contracorriente para unas fases diferentes.

Una de las ventajas principales de la presente invención es que permite que un proceso de producción de hidrógeno use una razón de vapor a carbono global o promedio baja. La razón de vapor a carbono es un parámetro de proceso clave en los procesos de producción de hidrógeno. Una razón de vapor a carbono inferior significa una pérdida de calor inferior en el proceso, y por consiguiente, un mejor rendimiento térmico para la producción de hidrógeno. No obstante, el proceso necesita mantener una razón de vapor a carbono mínima para evitar la formación de carbono sobre el catalizador de reformado con vapor (coquización de catalizador), que es perjudicial para el funcionamiento. La presente invención puede ayudar a disminuir este requisito de razón de vapor a carbono mínima.

Para la conveniencia del análisis, consúltase la figura 7, y recuérdese que la primera mezcla 32 que comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor, la segunda mezcla 72 que comprende un hidrocarburo gaseoso y, opcionalmente, vapor, y la tercera mezcla 76, que también comprende un hidrocarburo gaseoso y, opcionalmente, vapor, se definen como alimentaciones nuevas para cada primera, segunda y tercera fase correspondiente, respectivamente.

Para ilustrar el mecanismo de funcionamiento de la presente invención, compárese un aparato de reformado de convección de única fase con el aparato de reformado de convección por fases de la presente invención tal como se muestra en la figura 7. Además, supóngase que el catalizador de reformado requiere una razón de vapor a carbono mínima de 2,5, por debajo de la cual el catalizador se coquizará. Con un aparato de reformado de única fase, la razón de vapor a carbono de la alimentación nueva necesita ser de al menos 2,5 para evitar el problema de formación de carbono. En la presente invención, la alimentación nueva se divide entre tres fases, 20, 20a y 20b. La alimentación nueva 32 a la primera fase 20 tendrá una razón de vapor a carbono de 2,5 de tal modo que el catalizador de reformado en la primera fase no se coquizará. Para la alimentación nueva 72 a la segunda fase 20a, la razón de vapor a carbono puede ser más pequeña que 2,5 sin formación de carbono sobre el catalizador en la segunda fase. Esto es posible debido a que el primer gas parcialmente reformado 70 a partir de la primera fase de reformado 20 tiene una razón de vapor a carbono más grande que 2,5 (por ejemplo, > 3,0), debido a la conversión del hidrocarburo en la primera fase. El primer gas parcialmente reformado 70 también contiene una cantidad significativa de hidrógeno y menos metano. La totalidad de estas características ayudan a mitigar la formación de carbono sobre el catalizador de reformado. Debido a que el catalizador de reformado en la segunda fase 20a ve una mezcla del primer gas parcialmente reformado 70 y la alimentación nueva 72 a la segunda fase, la razón de vapor a carbono en la alimentación nueva a la segunda fase puede ser inferior que 2,5. Lo bajo que puede ser este valor depende de la razón de división del hidrocarburo entre las fases y el nivel de conversión de hidrocarburo en el primer gas parcialmente reformado 70.

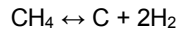
El mismo análisis puede aplicarse a la razón de vapor a carbono en la alimentación nueva 76 con respecto a la tercera fase 20b. Debido a que la conversión de hidrocarburo es más grande en el segundo gas parcialmente reformado 74 que el primer gas parcialmente reformado 70, su razón de vapor a carbono es incluso más grande (por ejemplo, > 4,0) y éste contiene más hidrógeno e incluso menos metano, lo que permite que la razón de vapor a carbono en la alimentación nueva 76 con respecto a la tercera fase 20b sea incluso inferior sin formación de carbono sobre el catalizador en la tercera fase. De nuevo, lo bajo que puede ser este valor depende de la razón de división del hidrocarburo entre las fases y el nivel de conversión de hidrocarburo en el segundo gas parcialmente reformado 74. Como resultado de esta disposición por fases, la razón de vapor a carbono global o promedio del proceso, es decir, la razón de los flujos molares de vapor totales en las alimentaciones nuevas 32, 72 y 76 con respecto a los flujos molares de carbono totales en las alimentaciones nuevas 32, 72 y 76, es más pequeña que 2,5. En general, la razón de vapor a carbono de la alimentación nueva a una fase de reformado puede ser inferior que el vapor carbono razón en la alimentación nueva a la fase anterior. Cuantas más fases se empleen, inferior es la razón de vapor a carbono global.

El aparato y procedimiento de reformador de hidrocarburo/ vapor por fases de acuerdo con la invención también hace un uso efectivo de la energía que se recupera de un gas caliente corriente para accionar las reacciones de reformado y reducir el rendimiento radiante de las fases de caldeo. Se espera que pueda recuperarse más calor a partir de la corriente de gas caliente así como una conversión global aumentada, produciendo de este modo unas eficiencias más grandes que los procedimientos de la técnica anterior sin un prerreformado de convección. Además de la ventaja de permitir una baja razón de vapor a carbono global, la disposición por fases proporciona la flexibilidad para hacer que la temperatura del gas caliente se corresponda mejor con la temperatura de cada fase de reformado, es decir, la flexibilidad para conseguir un flujo de calor óptimo para todos los tubos, un coste de tubo y de catalizador mínimo, y una recuperación de calor máxima.

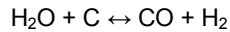
Los siguientes ejemplos muestran que el aparato y procedimiento de reformador de hidrocarburo/ vapor por fases de acuerdo con la invención mitiga la formación de carbono en el proceso de reformado de metano, permitiendo por lo tanto una reducción en razón de vapor a carbono y una eficiencia de producción de hidrógeno mejorada. Para ilustrar esta ventaja, se consideran unos casos en los que el único hidrocarburo en una alimentación de reformador

(al que se hace referencia a continuación en el presente documento como gas con contenido en metano) es metano, y se introduce un procedimiento tal como sigue para evaluar la propensión a la formación de carbono en diferentes casos.

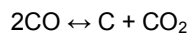
- 5 Para el prerreformado de un gas con contenido en metano de baja concentración de monóxido de carbono y dióxido de carbono, la reacción de craqueo de metano



- 10 es la reacción principal para la formación de carbono, y la reacción de gasificación de carbono



- 15 es la reacción principal para la eliminación de carbono. Otra reacción de formación de carbono, la desproporción de monóxido de carbono



- 20 es o bien no significativa o bien termodinámicamente desfavorable. Con fines de ilustración relativa, las velocidades tanto para la reacción de craqueo de metano como para la reacción de gasificación de carbono pueden escribirse usando la cinética de primer orden, es decir,

$$R_1 = k_1 P_{\text{CH}_4} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} K_1}\right)$$

y

$$R_2 = k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} K_2}\right)$$

- 25 En estas ecuaciones, los subíndices 1 y 2 representan la reacción de craqueo de metano y la reacción de gasificación de carbono, respectivamente; k_i ($i = 1$ o 2) es la constante de velocidad para la reacción i ; y K_i es la constante de equilibrio para la reacción i . El segundo término en el paréntesis de cada ecuación de velocidad es la aproximación al equilibrio para esa reacción, es decir,

$$\alpha_1 = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} K_1}$$

- 30 y

$$\alpha_2 = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} K_2}$$

Uno menos la aproximación al equilibrio en cada ecuación de velocidad es la fuerza impulsora termodinámica para esa reacción. Una reacción puede continuar en el sentido directo sólo cuando la aproximación al equilibrio es menor que uno.

- 35 Cuando ambas reacciones continúan en el sentido directo, son las velocidades relativas de las dos reacciones las que determinan si se formará carbono sobre un catalizador de reformado de metano. Las velocidades relativas pueden representarse usando la razón de las velocidades para las dos reacciones, es decir,

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4} (1 - P_{\text{H}_2}^2 / P_{\text{CH}_4} K_1)}{k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} (1 - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}} / P_{\text{H}_2\text{O}} K_2)}$$

- 40 A partir de esta ecuación, un Índice de Formación de Carbono (CFI, Carbon Formation Index) se define como

$$\text{CFI} = \frac{P_{\text{CH}_4} (1 - P_{\text{H}_2}^2 / P_{\text{CH}_4} K_1)}{P_{\text{H}_2\text{O}} (1 - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}} / P_{\text{H}_2\text{O}} K_2)}$$

El CFI representa la propensión de una mezcla para formar carbono como la razón de la contribución a la formación de carbono y la eliminación de carbono con respecto a la composición de un gas con contenido en metano. Cuanto más pequeño es el valor de CFI de un gas, más pequeña es la velocidad relativa (R_1/R_2) para la formación de

carbono, y más pequeña es la propensión a la formación de carbono. Por lo tanto, para una temperatura dada, la propensión a la formación de carbono de unos gases con contenido en metano diferentes puede compararse usando sus CFI.

5 Ejemplo 1

El presente ejemplo se refiere a un aparato de reformador de convención en una fase 100 que se muestra en la figura 11. El reformador tiene cinco filas paralelas de los tubos 102, 104, 106, 108, 110, conteniendo cada una un catalizador de reformado de metano. Los tubos se encierran en un túnel de convección 112, y se calientan mediante el gas de combustión 114 a partir de un horno de reformador de caldeo (que no se muestra). El gas de combustión 114 aproxima el reformador de convención a 836 °C y sale a 738 °C. Los tubos se disponen en una configuración de flujo transversal con respecto al flujo de gas de combustión, encontrándose la 5ª fila 110 aguas arriba, la 1ª fila 102 aguas abajo, y las otras tres filas 104, 106 y 108 entre las mismas, tal como se muestra. Una alimentación 116 que comprende metano y vapor se introduce en un colector de distribución 118 que se conecta a las entradas de todas las cinco filas de tubos. El gas parcialmente reformado 120 a partir de las salidas de todos los tubos se recoge mediante un colector de recogida 122. Este diseño se examina para una alimentación de metano/ vapor 116 que tiene un total de 1.764 kmol/ h (3.890 lbmol/ hr) de metano y 4.440 kmol/ h (9.788 lbmol/ hr) de vapor. De este modo, la razón de vapor a carbono global es de 2,5.

La tabla 1 muestra la composición, temperatura y presión del gas a granel en las entradas y salidas de las cinco filas de tubos. Debido a que la formación de carbono se ve favorecida por una temperatura alta, la tabla 1 también contiene la más alta temperatura en estas ubicaciones, es decir, la temperatura de pared de tubo interior o T_{tubo} . Las constantes de equilibrio para la reacción de craqueo de metano (K_1) y la reacción de gasificación de carbono (K_2) se calculan a la temperatura de pared de tubo usando el procedimiento de minimización de energía de Gibbs en el simulador de procesos Aspen Plus™ de Aspen Technology, Inc.

La aproximación al equilibrio para la reacción de craqueo de metano, α_1 , y la aproximación al equilibrio para la reacción de gasificación de carbono, α_2 , en todas las ubicaciones se calculan a partir de las composiciones y constantes de equilibrio dadas y se enumera en la tabla 1. La formación de carbono es termodinámicamente posible en las entradas de todas las cinco filas de tubos debido a que α_1 es mucho menor que uno en estas ubicaciones. (La formación de carbono en las cinco salidas puede ignorarse, debido a que α_1 es o bien más grande que 1 o está muy cerca de 1). Los CFI en las cinco ubicaciones de entrada se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1

	Gas a granel T (C)	Gas a granel P (MPa)	Composición de gas a granel (mol %)						V/C	T_tubo (C)	K ₁ (atm)	α ₁	K ₂ (atm)	α ₂	CFI
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂							
entrada de la 1ª fila	561,7	4,0	27,755	1,064	69,838	0,511	0,262	0,570	2,5	605,6	1,2167	0,0132	0,4542	0,0035	0,394
entrada de la 2ª fila	561,7	4,0	27,755	1,064	69,838	0,511	0,262	0,570	2,5	611,1	1,3490	0,0119	0,4967	0,0032	0,394
entrada de la 3ª fila	561,7	4,0	27,755	1,064	69,838	0,511	0,262	0,570	2,5	617,2	1,5099	0,0107	0,5481	0,0029	0,394
entrada de la 4ª fila	561,7	4,0	27,755	1,064	69,838	0,511	0,262	0,570	2,5	605,0	1,2029	0,0134	0,4498	0,0035	0,393
entrada de la 5ª fila	561,7	4,0	27,755	1,064	69,838	0,511	0,262	0,570	2,5	608,9	1,2947	0,0124	0,4793	0,0033	0,394
salida de la 1ª fila	585,2	3,9	24,077	10,544	61,734	2,922	0,180	0,543	2,6	623,9	1,7051	1,0426	0,6103	0,0194	
salida de la 2ª fila	591,2	3,9	23,773	11,289	61,103	3,082	0,212	0,541	2,6	634,4	2,0535	1,0050	0,7212	0,0209	
salida de la 3ª fila	598,1	3,9	23,426	12,133	60,389	3,260	0,254	0,538	2,6	646,4	2,5224	0,9591	0,8708	0,0226	
salida de la 4ª fila	583,6	3,9	24,146	10,375	61,877	2,886	0,172	0,544	2,6	623,3	1,6868	1,0175	0,6045	0,0184	
salida de la 5ª fila	588,4	3,9	23,942	10,876	61,453	2,993	0,194	0,542	2,6	631,1	1,9381	0,9814	0,6845	0,0193	

Ejemplo 2

El presente ejemplo se refiere a un aparato de reformador de hidrocarburo/ vapor de convección de dos fases 124 que se muestra en la figura 12. El diseño global es similar al del ejemplo 1. No obstante, con respecto a los flujos de metano y vapor, el diseño de dos fases divide el diseño de cinco fila paralelas en el ejemplo 1 en una primera fase 126 que comprende la primera fila de los tubos 128 y una segunda fase 130 de las otras cuatro filas de tubos 132, 134, 136 y 138, conteniendo todos los tubos el mismo catalizador de reformado. Los flujos de alimentación globales 116a y 116b son los mismos como los del ejemplo 1, comprendiendo un total de 1.764 kmol/ h (3.890 lbmol/ hr) de metano y 4.440 kmol/ h (9.788 lbmol/ hr) de vapor. De nuevo, la razón de vapor a carbono global es de 2,5. No obstante, las alimentaciones se distribuyen de forma diferente entre las dos fases. Un veinticinco por ciento del vapor total, 1.110 kmol/ h (2.447 lbmol/ hr), se combina con un 20 % del metano total, 353 kmol/ h (778 lbmol/ hr), y se alimenta a la primera fase de reformado 126 como la alimentación 116a. El resto del metano, 1.412 kmol/ h (3.112 lbmol/ hr), y el resto del vapor, 3.330 kmol/ h (7.341 lbmol/ hr), comprenden la corriente de alimentación 116b que se alimenta a un recipiente de mezclado 140 en el que éste se combina con el gas parcialmente reformado 142 a partir de la primera fase 126. La mezcla combinada 144 se introduce en un colector de distribución de gas 146 que se conecta a las entradas de las restantes cuatro filas de tubos que comprende la segunda fase 130. Con esta división, la razón de vapor a carbono en la alimentación nueva a la primera fase de reformado es de 3,1, y la razón de vapor a carbono en la alimentación nueva a la segunda fase de reformado es de 2,4. La composición, temperatura y presión del gas a granel en todas las entradas y salidas de tubo se enumeran en la tabla 2. Las temperaturas de pared de tubo (T_{tubo}) se enumeran también en estas ubicaciones; éstas son las mismas que las del ejemplo 1.

La tabla 2 muestra, de nuevo, que la formación de carbono es termodinámicamente posible sólo en las cinco entradas de los tubos 128, 132, 134, 136 y 138; α_1 en estas ubicaciones son mucho menores que uno. Los CFI en estas cinco ubicaciones se enumeran en la tabla 2. Para la misma temperatura de pared de tubo en la entrada de la 1ª fila 128, el CFI para el caso de dos fases es un 20 % menor que el del caso de una fase que se muestra en el ejemplo 1. De este modo, la propensión a la formación de carbono en esta ubicación se reduce mediante la disposición por fases. La reducción en el CFI se debe a la razón de vapor a carbono local más alta de 3,1 en la alimentación a la 1ª fila en el caso de dos fases que la razón de vapor a carbono de 2,5 en el caso de una fase. La tabla 2 muestra que la disposición por fases también produce unos CFI reducidos en las entradas para las filas 2ª, 3ª, 4ª y 5ª (132, 134, 136 y 138 respectivamente), en aproximadamente un 10 %. A pesar de que la razón de vapor a carbono local en la alimentación nueva a estas cuatro filas es de sólo 2,4, la reducción en el CFI se debe al mezclado de la alimentación nueva 116b a estas cuatro filas con el gas parcialmente reformado 142 a partir de la primera fila de los tubos 128 (es decir, el efluente de la primera fase 126). Este mezclado aumenta la razón de vapor a carbono final con respecto a las entradas de estas cuatro filas desde 2,4 hasta alrededor de 2,5 (véase V/C en la tabla 2). La disposición por fases también da como resultado un contenido en hidrógeno aumentado y un contenido en metano reducido en estas cuatro corrientes de alimentación.

Tabla 2

	Gas a granel		Composición de gas a granel (mol %)										T _{tubo} (C)	K ₁ (atm)	α ₁	K ₂ (atm)	α ₂	CFI
	T (C)	P (MPa)	CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	V/C	CH ₄	H ₂	H ₂ O						
entrada de la 1ª fila	561,7	4,0	23,629	0,906	74,321	0,435	0,223	0,486	3,1	0,486	3,1	605,6	1,2167	0,0113	0,4542	0,0024	0,315	
entrada de la 2ª fila	561,7	4,0	26,934	3,184	68,025	1,053	0,239	0,564	2,5	0,564	2,5	611,1	1,3490	0,1102	0,4967	0,0089	0,355	
entrada de la 3ª fila	561,7	4,0	26,934	3,184	68,025	1,053	0,239	0,564	2,5	0,564	2,5	617,2	1,5099	0,0984	0,5481	0,0081	0,360	
entrada de la 4ª fila	561,7	4,0	26,934	3,184	68,025	1,053	0,239	0,564	2,5	0,564	2,5	605,0	1,2029	0,1236	0,4498	0,0098	0,350	
entrada de la 5ª fila	561,7	4,0	26,934	3,184	68,025	1,053	0,239	0,564	2,5	0,564	2,5	608,9	1,2947	0,1148	0,4793	0,0092	0,354	
salida de la 1ª fila	573,5	3,9	20,431	9,638	66,665	2,672	0,129	0,465	3,3	0,465	3,3	623,9	1,7051	1,0266	0,6103	0,0118		
salida de la 2ª fila	593,3	3,9	24,925	11,456	59,695	3,132	0,226	0,566	2,4	0,566	2,4	634,4	2,0535	0,9872	0,7212	0,0232		
salida de la 3ª fila	600,4	3,9	24,559	12,331	58,961	3,314	0,272	0,563	2,4	0,563	2,4	646,4	2,5224	0,9449	0,8708	0,0252		
salida de la 4ª fila	585,3	3,9	25,320	10,509	60,490	2,930	0,183	0,569	2,4	0,569	2,4	623,3	1,6868	0,9955	0,6045	0,0203		
salida de la 5ª fila	590,3	3,9	25,103	11,028	60,054	3,041	0,207	0,567	2,4	0,567	2,4	631,1	1,9381	0,9624	0,6845	0,0214		

Ejemplo 3

El presente ejemplo se refiere al mismo aparato de reformador de convención de dos fases 124 tal como se describe en el ejemplo 2. El único cambio es una disminución del flujo de vapor total desde 4.440 hasta 4.082 kmol/h (de 9.788 a 9.000 lbmol/hr), que disminuye la razón de vapor a carbono global desde 2,5 hasta 2,3. La distribución de porcentajes de los flujos de metano y vapor 116a y 116b para las dos fases es la misma que en el ejemplo 2. La razón de vapor a carbono resultante de la alimentación nueva 116a a la primera fase 126 es de 2,9, y la de la alimentación nueva 116b a la segunda fase 130 es de 2,2. Esta disminución en la razón de vapor a carbono global hace los CFI en las entradas de todas las cinco filas de tubos en el reformador de convención de dos fases iguales a o menores que los del reformador de convención de una fase del ejemplo 1. Todas las condiciones y resultados se muestran en la tabla 3. La comparación de los resultados de las tablas 1 y 3 muestra que, para los mismos CFI, o la misma propensión o riesgo para la formación de carbono, la disposición de dos fases requiere sólo una razón de vapor a carbono global de 2,3 mientras que la disposición de una fase requiere 2,5. La disposición por fases permite que un proceso de reformado se ejecute a una razón de vapor a carbono inferior que la de la disposición de una fase.

Tabla 3

	Gas a granel		Composición de gas a granel (mol %)										T_tubo (C)	K ₁ (atm)	a ₁	K ₂ (atm)	a ₂	CFI
	T (C)	P (MPa)	CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	V/C	CO	CO ₂	H ₂						
entrada de la 1ª fila	561,7	4,0	25,343	0,972	72,458	0,466	0,240	0,521	2,9	0,240	0,466	0,972	72,458					
entrada de la 2ª fila	561,7	4,0	28,711	3,394	65,915	1,123	0,255	0,602	2,3	0,255	3,394	65,915						
entrada de la 3ª fila	561,7	4,0	28,711	3,394	65,915	1,123	0,255	0,602	2,3	0,255	3,394	65,915						
entrada de la 4ª fila	561,7	4,0	28,711	3,394	65,915	1,123	0,255	0,602	2,3	0,255	3,394	65,915						
entrada de la 5ª fila	561,7	4,0	28,711	3,394	65,915	1,123	0,255	0,602	2,3	0,255	3,394	65,915						

La invención se refiere además a los siguientes artículos

- 5 1. Un reformador con vapor/ hidrocarburo para la producción de un gas de síntesis que comprende hidrógeno a partir de un hidrocarburo gaseoso y vapor, estando dicho reformador calentado de forma convectiva mediante un gas caliente y comprendiendo:
- 10 una cámara que tiene una entrada para la recepción de dicho gas caliente y una salida para la descarga de dicho gas caliente;
una pluralidad de primeros tubos que se encuentra en el interior de dicha cámara, conteniendo dichos primeros tubos un catalizador de reformado con vapor, teniendo cada uno de dichos primeros tubos una primera entrada de tubo para la recepción de una primera mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor y una primera salida de tubo para la descarga de un primer gas parcialmente reformado;
- 15 un recipiente de mezclado que tiene una primera entrada en comunicación de fluidos con dichas primeras salidas de tubo para la recepción de dicho primer gas parcialmente reformado, una segunda entrada para la recepción de una segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso, y una salida de recipiente de mezclado;
- 20 una pluralidad de segundos tubos que se encuentra en el interior de dicha cámara, conteniendo dichos segundos tubos un catalizador de reformado con vapor, teniendo cada uno de dichos segundos tubos una segunda entrada de tubo en comunicación de fluidos con dicha salida de recipiente de mezclado y una segunda salida de tubo para la descarga de un segundo gas parcialmente reformado.
- 25 2. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, en el que dicha segunda entrada se adapta para recibir vapor como parte de dicha segunda mezcla.
- 30 3. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, en el que dicho recipiente de mezclado comprende una pieza de empalme de tuberías en T.
4. Un reformador de acuerdo con el artículo 3, en el que dicha pieza de empalme de tuberías en T comprende además un diámetro interior en el interior del que se encuentran unos elementos de mezclado estático en para facilitar el mezclado de dicho primer gas parcialmente reformado y dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso.
- 35 5. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, en el que dicha pluralidad de segundos tubos se encuentra entre dicha entrada de cámara y dicha pluralidad de primeros tubos.
- 40 6. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, en el que dichas pluralidades de dichos tubos primeros y segundos se disponen en el interior de dicha cámara sustancialmente en paralelo a un trayecto de flujo de dicho gas caliente.
- 45 7. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, que además comprende un colector de distribución que tiene una entrada para la recepción de dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor y una pluralidad de salidas en comunicación de fluidos con dichas primeras entradas de tubo.
- 50 8. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, que además comprende un colector de recogida que tiene una pluralidad de entradas en comunicación de fluidos con dichas primeras salidas de tubo y una salida en comunicación de fluidos con dicha primera entrada de dicho recipiente de mezclado.
- 55 9. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, que además comprende un colector de distribución que tiene una entrada en comunicación de fluidos con dicha salida de recipiente de mezclado y una pluralidad de salidas en comunicación de fluidos con dicha segunda entradas de tubo.
10. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, que además comprende un colector de recogida que tiene una salida y una pluralidad de entradas en comunicación de fluidos con dichas segundas salidas de tubo.
- 60 11. Un reformador de acuerdo con el artículo 1, que además comprende:
- un segundo recipiente de mezclado que tiene una primera entrada en comunicación de fluidos con dichas segundas salidas de tubo para la recepción de dicho segundo gas parcialmente reformado, una segunda entrada para la recepción de una tercera mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso, y una salida de recipiente de mezclado;
- 65 una pluralidad de terceros tubos que se encuentra en el interior de dicha cámara, conteniendo dichos terceros tubos un catalizador de reformado con vapor, teniendo cada uno de dichos terceros tubos una tercera entrada de tubo en comunicación de fluidos con dicha segunda salida de recipiente de mezclado, teniendo cada uno de dichos terceros tubos una tercera salida de tubo

para la descarga de un tercer gas parcialmente reformado.

12. Un reformador de acuerdo con el artículo 11, en el que dicha pluralidad de terceros tubos se encuentra entre dicha entrada de cámara y dicha pluralidad de segundos tubos, y dicha pluralidad de primeros tubos se encuentra entre dicha pluralidad de segundos tubos y dicha salida de cámara.

13. Un procedimiento de reformado con vapor de hidrocarburos gaseosos para producir dicho gas de síntesis usando el reformador del artículo 1, comprendiendo dicho procedimiento:

calentar dicha cámara con dicho gas caliente;
 hacer que pase dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor a través de dichos primeros tubos;
 transferir calor de forma convectiva desde dicho gas caliente hasta dichos primeros tubos;
 hacer que reaccione dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor con dicho catalizador de reformado en dichos primeros tubos para producir dicho primer gas parcialmente reformado que tiene una más alta concentración de hidrógeno que dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor;
 combinar dicho primer gas parcialmente reformado con dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso en dicho recipiente de mezclado;
 hacer que pase una mezcla de dicho primer gas parcialmente reformado y dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso a través de dichos segundos tubos;
 transferir calor de forma convectiva desde dicho gas caliente hasta dichos segundos tubos;
 hacer que reaccione dicho primer gas parcialmente reformado y dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso con dicho catalizador en dichos segundos tubos para producir dicho segundo gas parcialmente reformado que tiene una más alta concentración de hidrógeno que dicho primer gas parcialmente reformado.

14. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, en el que dicho segundo gas parcialmente reformado comprende dicho gas de síntesis.

15. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, que además comprende:

añadir vapor a dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso en dicho recipiente de mezclado;
 hacer que pase dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor a través de dichos primeros tubos con una razón de vapor con respecto a carbono más grande que una razón de vapor con respecto a carbono de dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor que se introducen en dicho recipiente de mezclado.

16. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, que además comprende hacer que pase dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor a través de dichos primeros tubos con una razón de vapor con respecto a carbono de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3,5.

17. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, que además comprende hacer que pase dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor a través de dichos primeros tubos con una razón de vapor con respecto a carbono de aproximadamente 2,5.

18. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, que además comprende añadir vapor a dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso en dicho recipiente de mezclado con una razón de vapor con respecto a carbono de hasta aproximadamente 2.

19. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, en el que el calentamiento de dicha cámara comprende hacer que pase un gas a través de dicha cámara que se selecciona del grupo que consiste en gases a partir de procesos de combustión y de gas caliente de síntesis.

20. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, que además comprende:

proporcionar un horno en el que tiene lugar una combustión que produce un gas de combustión;
 hacer que pase dicho segundo gas parcialmente reformado a través de una pluralidad de terceros tubos que se encuentra en el interior de dicho horno, conteniendo dichos terceros tubos un catalizador de reformado con vapor;
 transferir calor de forma radiante a dichos terceros tubos; y
 hacer que reaccione dicho segundo gas parcialmente reformado sobre dicho catalizador de reformado con vapor para producir dicho gas de síntesis.

21. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 20, que además comprende la conducción de gas de combustión desde dicho horno hasta dicha cámara, comprendiendo dicho gas de combustión dicho gas caliente.

5 22. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 13, que además comprende:
 proporcionar un horno en el que tiene lugar una combustión que produce un gas de combustión, extendiéndose dicha pluralidad de segundos tubos al interior de dicho horno;
 hacer que pase dicho segundo gas parcialmente reformado a través de dicha pluralidad de segundos tubos que se encuentra en el interior de dicho horno;
 10 transferir calor de forma radiante a dichos segundos tubos que se encuentran en el interior de dicho horno; y
 hacer que reaccione dicho segundo gas parcialmente reformado sobre dicho catalizador de reformado con vapor en dichos segundos tubos que se encuentran en el interior de dicho horno para producir dicho gas de síntesis.

15 23. Un reformador con vapor/ hidrocarburo para la producción de un gas de síntesis que comprende hidrógeno a partir de un hidrocarburo gaseoso y vapor, estando dicho reformador calentado de forma convectiva mediante un gas caliente y comprendiendo:

20 una cámara que tiene una entrada para la recepción de dicho gas caliente y una salida para la descarga de dicho gas caliente;
 una pluralidad de fases de reformador en una comunicación de fluidos en serie unas con otras, encontrándose cada fase de reformador en el interior de dicha cámara y comprendiendo:
 una pluralidad de tubos que contiene un catalizador de reformado con vapor, teniendo cada uno de dichos tubos una entrada para la recepción de un gas y una salida para la descarga de un gas;
 25 una pluralidad de recipientes de mezclado, encontrándose uno de dichos recipiente de mezclado entre cada una de dichas fases de reformador, teniendo cada uno de dichos recipientes de mezclado una primera entrada en comunicación de fluidos con dichos tubos de una de dichas fases de reformador, una segunda entrada para la recepción de una mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso, y una salida de recipiente de mezclado en comunicación de fluidos con dichos tubos de otra de dichas fases de reformador.

30 24. Un reformador de acuerdo con el artículo 23, que comprende:
 una primera y una segunda de dichas fases de reformador, recibiendo dicha primera fase una primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor;
 uno de dichos recipientes de mezclado que se encuentra entre dichas fases de reformador primera y segunda, estando dicha segunda fase de reformador en comunicación en serie con dicha primera fase de reformador a través de dicho recipiente de mezclado y recibiendo un primer gas parcialmente reformado a partir de dicha primera fase de reformador, y una segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso a partir de dicho recipiente de mezclado.

35 25. Un reformador de acuerdo con el artículo 24, que comprende:
 Una tercera de dichas fases de reformador;
 un segundo de dichos recipientes de mezclado que se encuentra entre dichas fases de reformador segunda y tercera, estando dicha tercera fase de reformador en comunicación en serie con dicha segunda fase de reformador a través de dicho segundo recipiente de mezclado y recibiendo un segundo gas parcialmente reformado a partir de dicha segunda fase de reformador, y una tercera mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso a partir de dicho segundo recipiente de mezclado.

40 26. Un reformador de acuerdo con el artículo 24, en el que dicha segunda fase de reformador se encuentra entre dicha entrada y dicha primera fase de reformador.

45 27. Un reformador de acuerdo con el artículo 25, en el que dicha tercera fase de reformador se encuentra entre dicha entrada y dicha segunda fase de reformador, y dicha primera fase de reformador se encuentra entre dicha salida y dicha segunda fase de reformador.

50 28. Un procedimiento de reformado con vapor de hidrocarburo gaseoso y vapor usando el aparato de acuerdo con el artículo 23, comprendiendo dicho procedimiento:

55 calentar dicha cámara con dicho gas caliente;
 hacer que pase dicho hidrocarburo gaseoso y vapor en serie a través de dicha pluralidad de fases de reformador;
 60 transferir calor de forma convectiva a dicho hidrocarburo gaseoso y vapor en cada una de dichas

fases de reformador;

hacer que reaccione dicho hidrocarburo gaseoso y vapor sobre dicho catalizador de reformado en cada una de dichas fases de reformador, produciendo de este modo un gas parcialmente reformado con una concentración de hidrógeno aumentada después de cada una de dichas fases de reformador;

5 mezclar una alimentación nueva que comprende un hidrocarburo gaseoso con dicho gas parcialmente reformado entre cada una de dichas fases de reformador.

10 29. Un procedimiento de acuerdo con el artículo 28, en el que dicha alimentación nueva comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor, teniendo dicha alimentación nueva en cada una de dichas fases de reformador una razón de vapor con respecto a carbono inferior a la razón de vapor con respecto a carbono de dicha alimentación nueva en una dicha fase de reformador anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reformado con vapor de hidrocarburos gaseosos para producir un gas de síntesis, comprendiendo dicho procedimiento:

5 suministrar una primera mezcla (32) que comprende un hidrocarburo gaseoso y vapor a un colector de distribución (36) a una temperatura de entre 370 °C y 700 °C, una presión de entre la presión atmosférica y 5 MPa, y una razón de vapor a carbono de entre 1,5 y 3,5;
 10 hacer que pase dicha primera mezcla (32) de hidrocarburo gaseoso y vapor desde el colector de distribución (36) hasta una primera fase de reformador (20);
 calentar dicha primera fase de reformador (20) hasta una temperatura de entre 540 °C y 650 °C en el que dicha primera fase de reformador se calienta de forma convectiva mediante un gas caliente (16) en el interior de una cámara (12), introduciéndose el gas caliente en la cámara (12) a una temperatura de entre 650 °C y 1.540 °C y una presión de entre la presión atmosférica y 14 MPa y que sale de la cámara (12) a una temperatura de entre 425 °C y 700 °C;
 15 hacer que reaccione dicha primera mezcla (32) de hidrocarburo gaseoso y vapor en una reacción de reformado catalizada en el interior de unos tubos (22) de dicha primera fase de reformador (20) para producir un primer gas parcialmente reformado (70) que tiene una más alta concentración de hidrógeno que dicha primera mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor, saliendo dicho primer gas parcialmente reformado (70) de la primera fase de reformador (20);
 20 hacer que fluya el primer gas parcialmente reformado (70) a través de un colector de recogida (46) y al interior de un recipiente de mezclado (54);
 combinar dicho primer gas parcialmente reformado (70) con dicha segunda mezcla (72) que comprende un hidrocarburo gaseoso en dicho recipiente de mezclado (54), teniendo la segunda mezcla (72) una temperatura de entre 370 °C y 700 °C, una presión de entre la presión atmosférica y 14 MPa, y una razón de vapor a carbono de hasta 2, siendo dicha razón de vapor a carbono de la segunda mezcla menor que la razón de vapor a carbono de la primera mezcla (32);
 25 retirar una mezcla (73) que comprende el primer gas parcialmente reformado (70) y la segunda mezcla (72) del recipiente de mezclado (54) a través de una salida de recipiente de mezclado (66) e introducir la mezcla (73) en el interior del segundo colector de distribución (36a);
 30 hacer que pase la mezcla (73) de dicho primer gas parcialmente reformado (70) y dicha segunda mezcla (72) que comprende un hidrocarburo gaseoso desde dicho segundo colector de distribución (36a) hasta una segunda fase de reformador (20a);
 35 transferir calor de forma convectiva desde dicho gas caliente (16) hasta dicha segunda fase de reformador (20a), calentada la segunda fase de reformador hasta una temperatura de entre 540 °C y 1.000 °C por el gas caliente (16) en el interior de la cámara (12);
 hacer que reaccione dicho primer gas parcialmente reformado (70) y dicha segunda mezcla (72) que comprende un hidrocarburo gaseoso en una reacción de reformado catalizada en el interior de unos tubos de la segunda fase de reformador (20a) para producir dicho segundo gas parcialmente reformado (74) que tiene una más alta concentración de hidrógeno que dicho primer gas parcialmente reformado (70).

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho segundo gas parcialmente reformado comprende dicho gas de síntesis.

45 3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que además comprende:
 añadir vapor a dicha segunda mezcla que comprende un hidrocarburo gaseoso en dicho recipiente de mezclado.

50 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el gas caliente se selecciona del grupo que consiste en gases a partir de procesos de combustión y de gas caliente de síntesis.

5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende:

55 proporcionar un horno en el que tiene lugar una combustión que produce un gas de combustión;
 hacer que pase dicho segundo gas parcialmente reformado a través de una pluralidad de tubos que se encuentra en el interior de dicho horno, conteniendo dicha pluralidad de tubos un catalizador de reformado con vapor;
 transferir calor de forma radiante a dicha pluralidad de tubos; y
 60 hacer que reaccione dicho segundo gas parcialmente reformado sobre dicho catalizador de reformado con vapor para producir dicho gas de síntesis.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, que además comprende la conducción de gas de combustión desde dicho horno hasta dicha cámara, comprendiendo dicho gas de combustión dicho gas caliente.

65 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende:

proporcionar un horno en el que tiene lugar una combustión que produce un gas de combustión, extendiéndose una pluralidad de segundos tubos de la segunda fase de reformador (20a) al interior de dicho horno;

5 hacer que pase dicho segundo gas parcialmente reformado a través de dicha pluralidad de segundos tubos que se encuentra en el interior de dicho horno;

transferir calor de forma radiante a dicha pluralidad de segundos tubos que se encuentra en el interior de dicho horno;

y

10 hacer que reaccione dicho segundo gas parcialmente reformado sobre dicho catalizador de reformado con vapor en dicha pluralidad de segundos tubos que se encuentra en el interior de dicho horno para producir dicho gas de síntesis.

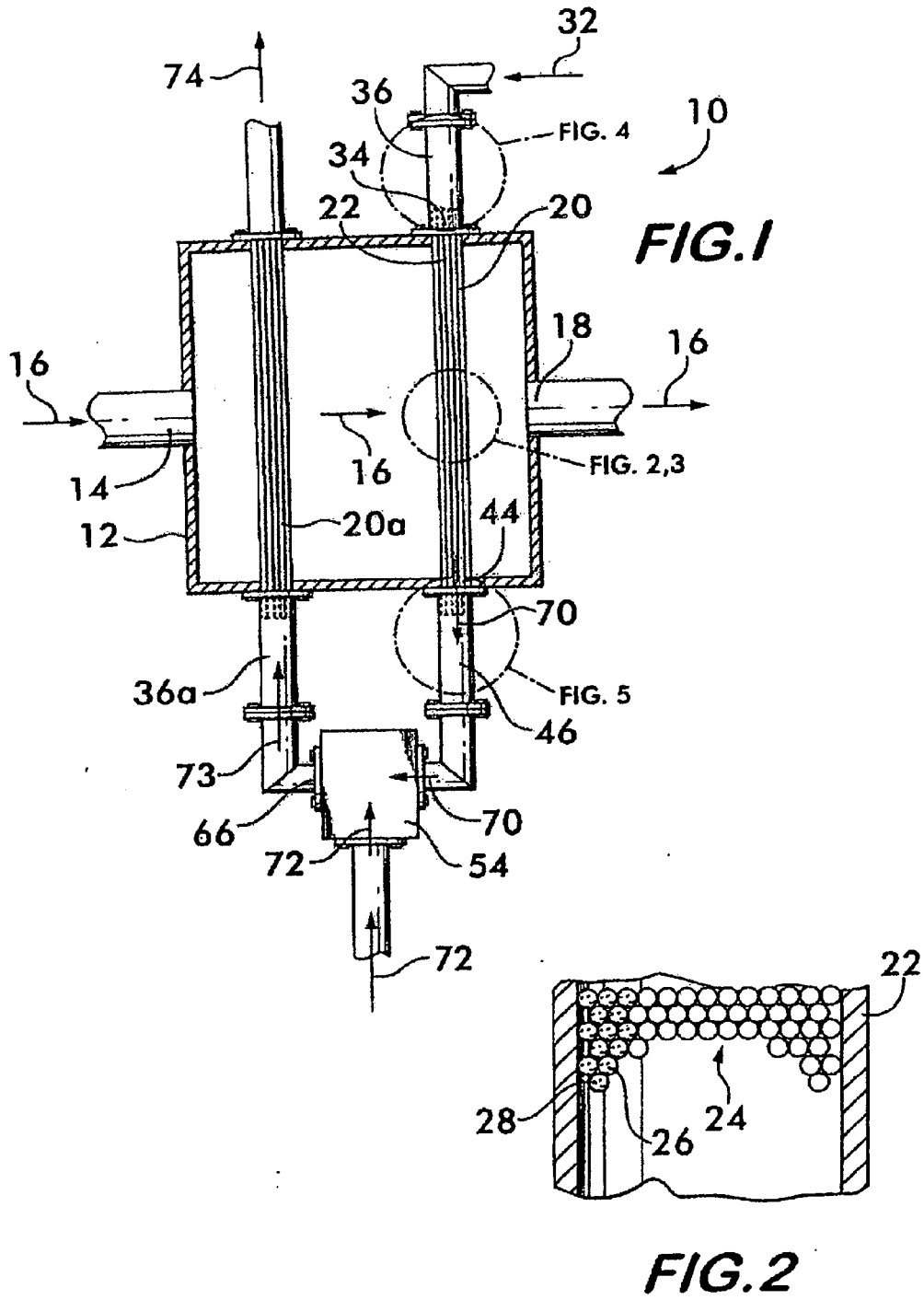


FIG. 3

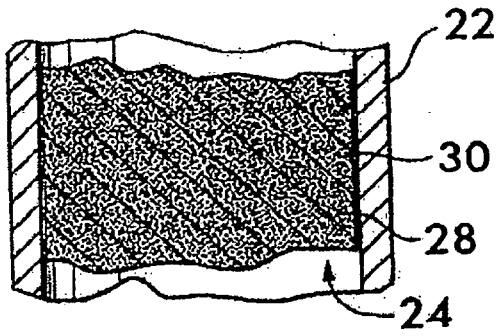


FIG. 4

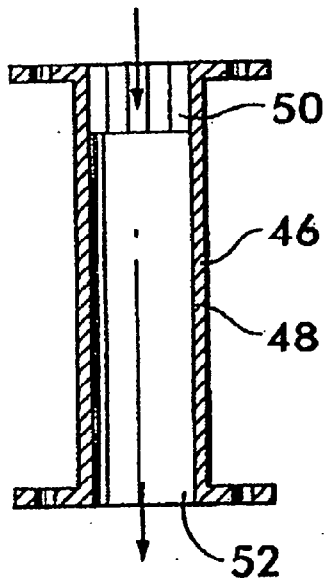
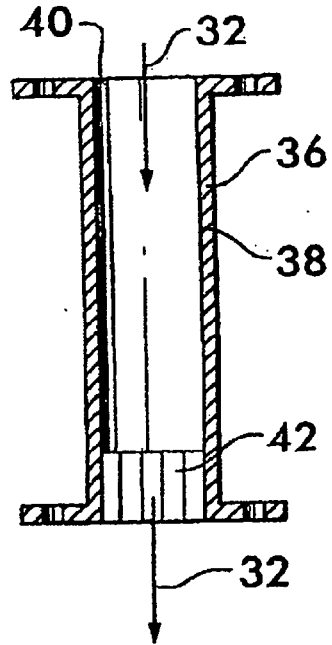


FIG. 5

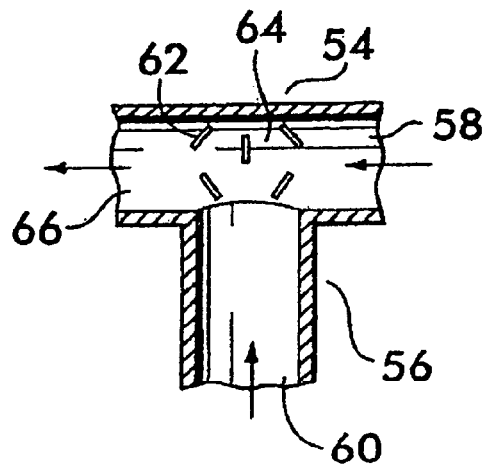
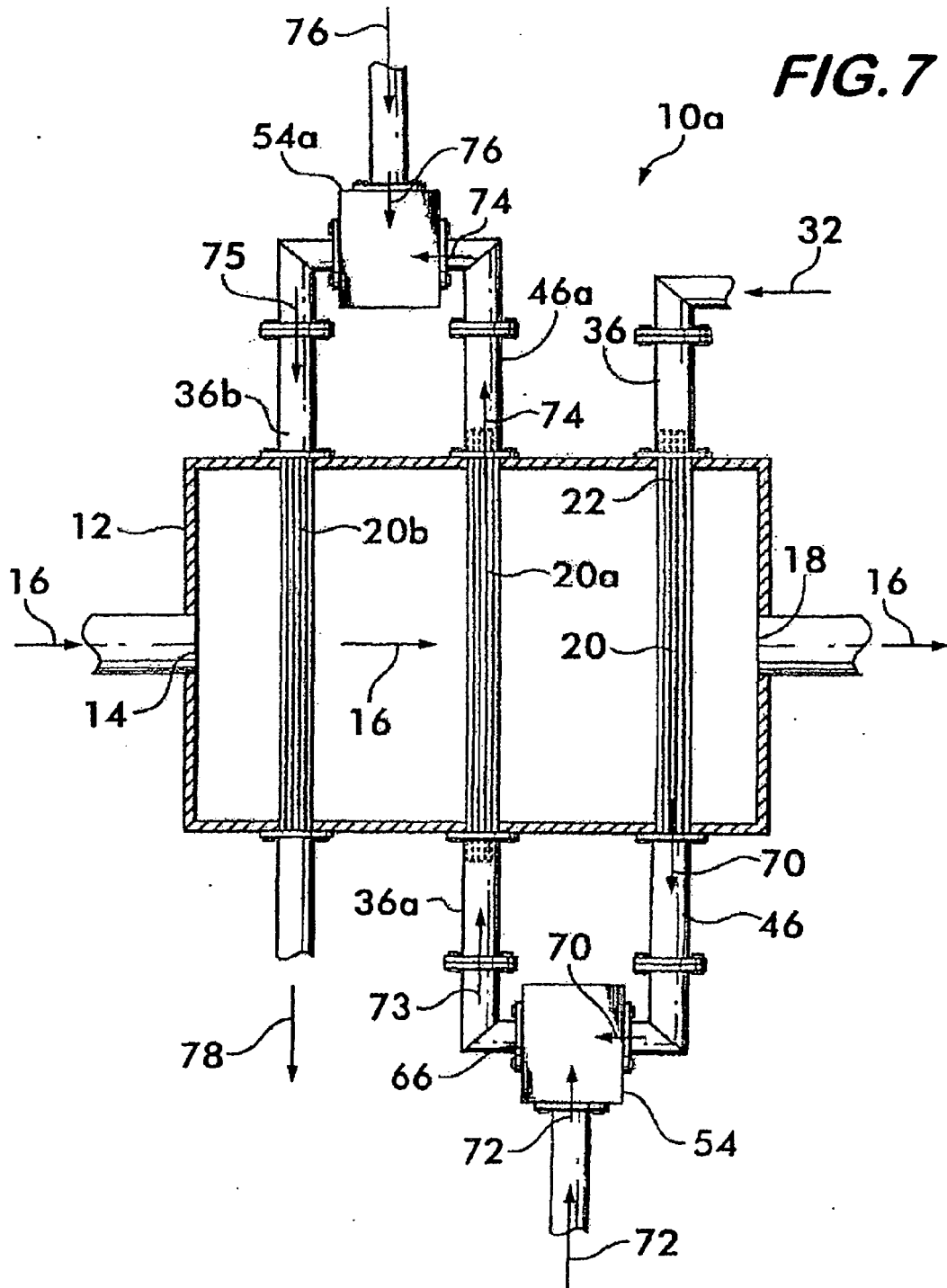


FIG. 6



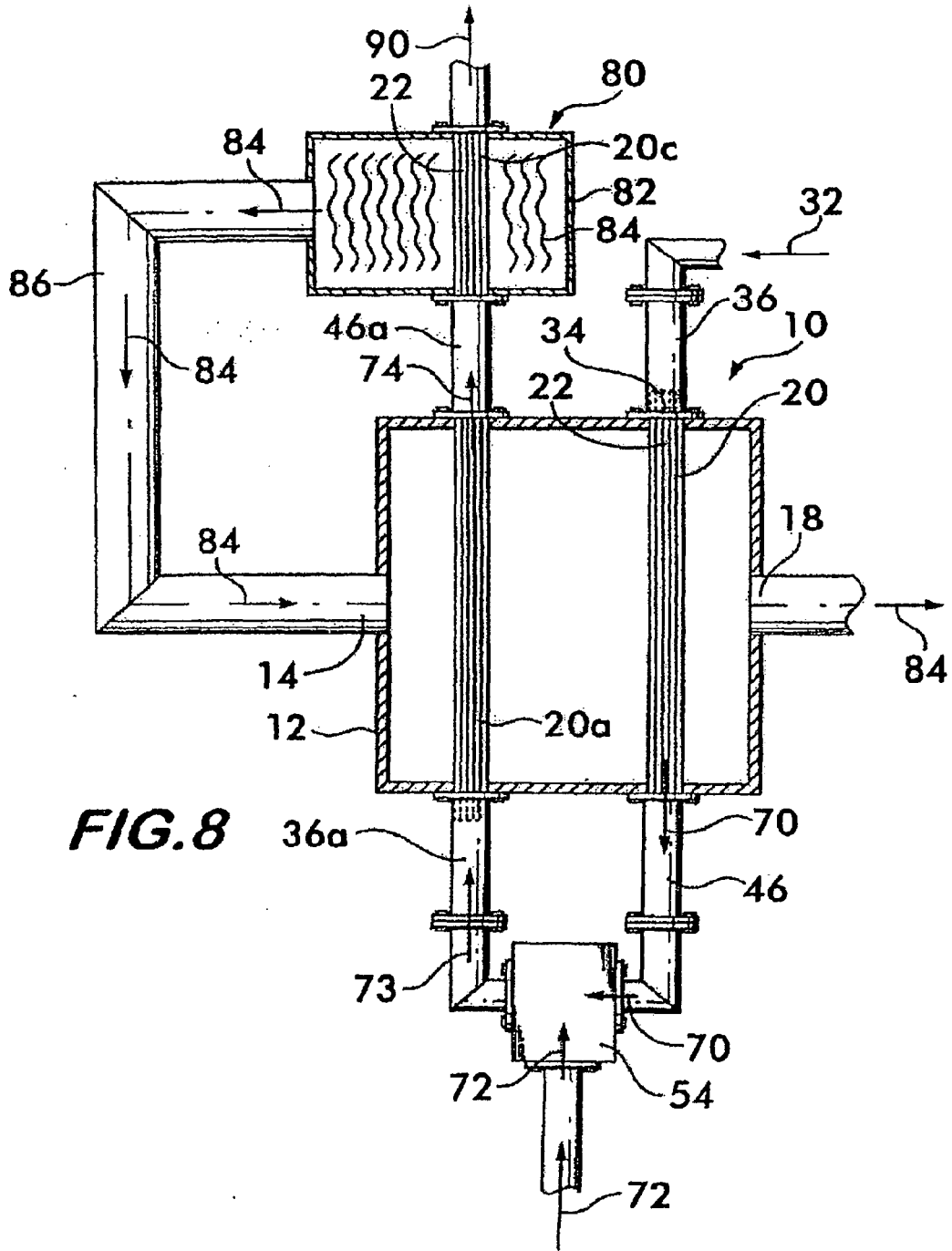
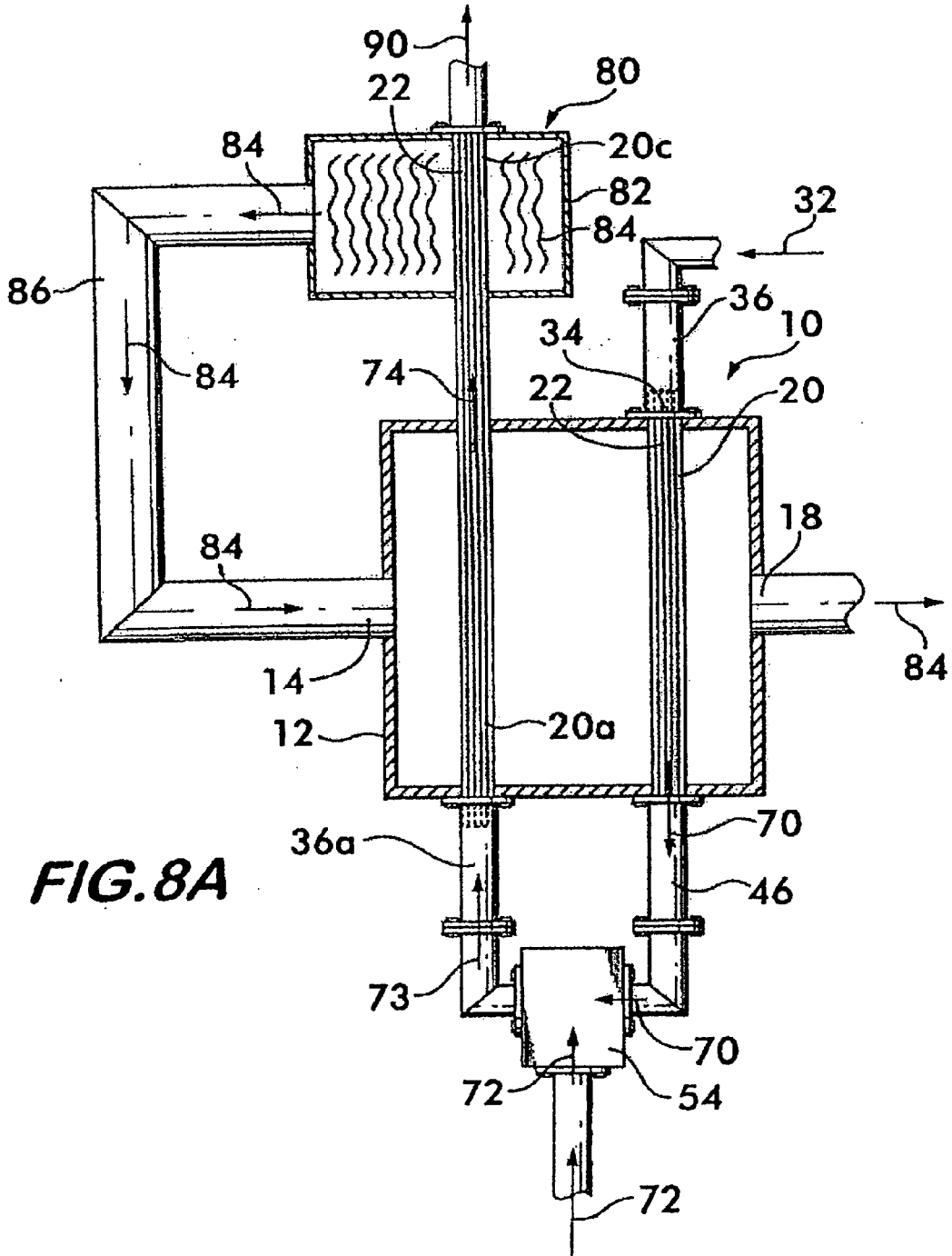
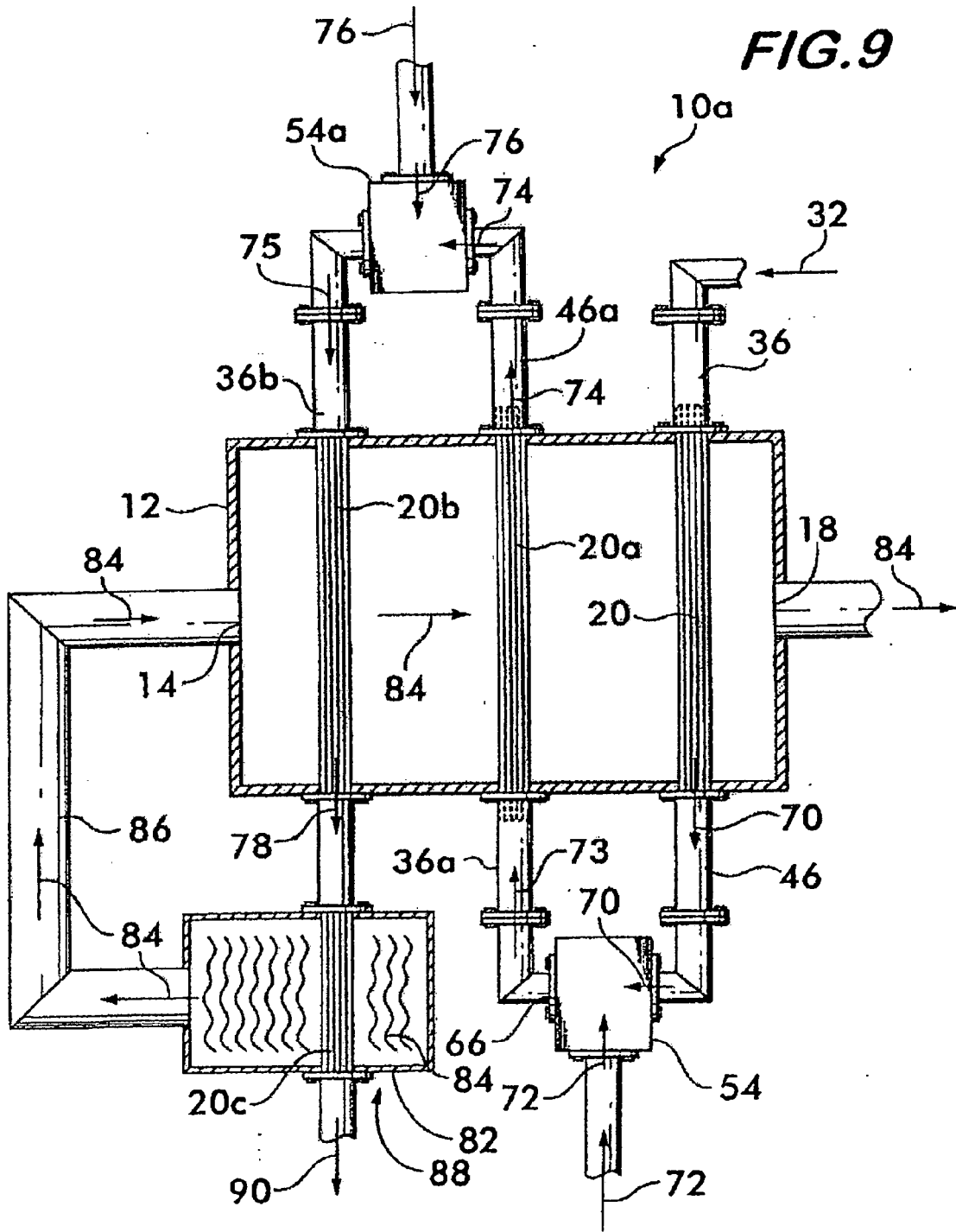


FIG. 8





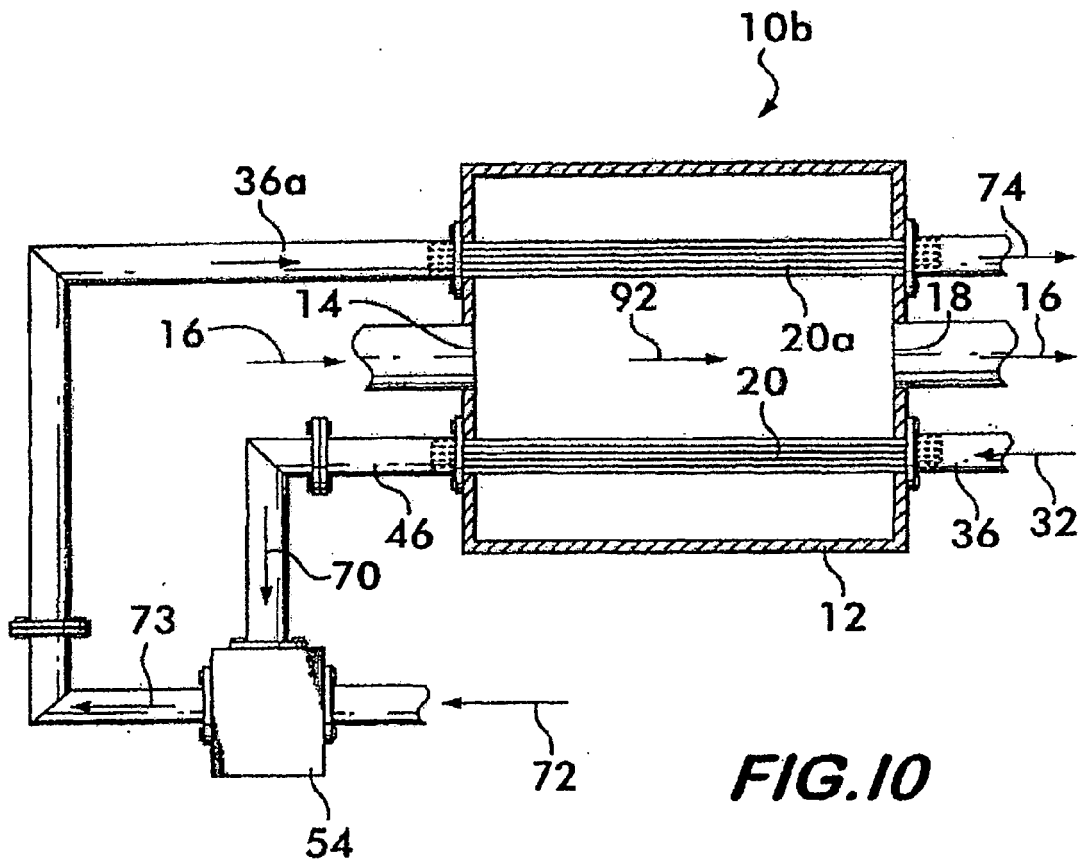


FIG. II
(TÉCNICA ANTERIOR)

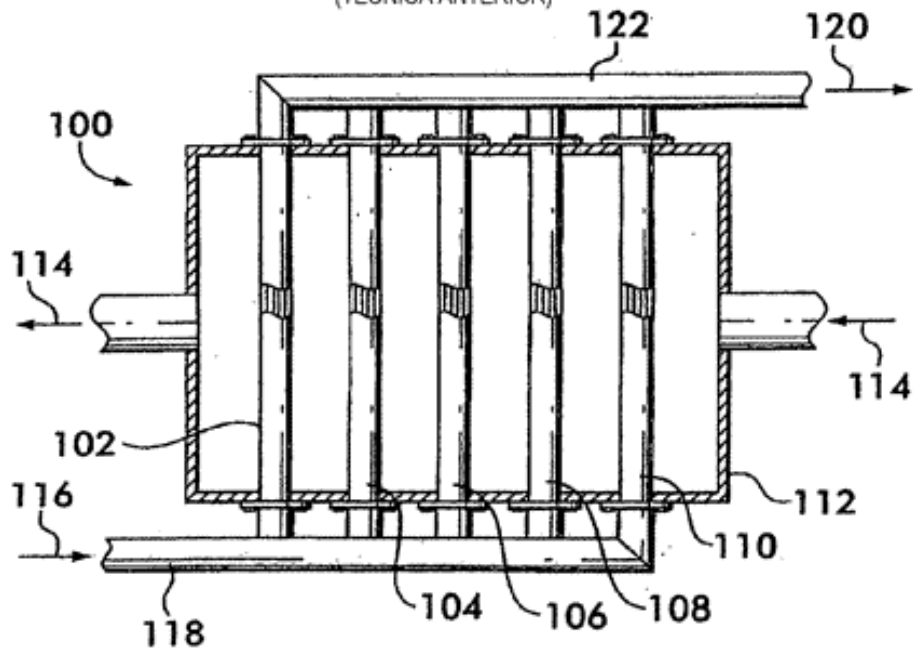


FIG.12

