

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 315**

51 Int. Cl.:

B01J 8/06 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
G01N 33/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2011 E 11731592 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2723677**

54 Título: **Método de hacer funcionar un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.10.2015

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, PA 18195, US

72 Inventor/es:

PENG, XIANG-DONG;
LICHT, WILLIAM ROBERT y
O'LEARY, JAMES R.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 547 315 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

Método de hacer funcionar un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo

Antecedentes

5 La producción de hidrógeno y/o gas de síntesis por reformado catalítico de vapor de agua-hidrocarburo, también denominado reformado con vapor de agua, reformado de vapor de agua-metano o SMR, es bien conocida y se lleva a cabo en un reactor llamado un reformador.

10 La reacción de reformado es una reacción endotérmica y se puede describir generalmente como $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (m/2 + n) H_2$. El hidrógeno se genera cuando se genera gas de síntesis. El procedimiento, siendo endotérmico, es un procedimiento intensivo de energía. Como se elevan los costes de energía, la industria de producción de hidrógeno desea mejorar la eficiencia térmica del reformador.

15 El vapor de agua es uno de los reactivos en la reacción de reformado. En reformadores catalíticos de vapor de agua-hidrocarburos, una materia prima de alimentación que contiene hidrocarburo se combina con el vapor de agua en una T de mezcla para formar una alimentación mixta. La alimentación mixta se calienta y se pasa a los tubos del reformador en un reformador tubular de combustión para someterse a una reacción de reformado. La alimentación mixta se puede pasar primero a un denominado prereformador antes de la reacción en los tubos del reformador.

20 El vapor de agua proporcionado para la reacción de reformado se denomina típicamente vapor de agua del procedimiento distinto del vapor de agua de exportación, que se exporta desde la planta de reformado como producto. La cantidad de vapor de agua del procedimiento usada es un parámetro de funcionamiento clave para el procedimiento catalítico de vapor de agua-hidrocarburo. Por una parte, la eficiencia térmica del reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo aumenta cuando disminuye la cantidad de vapor de agua del procedimiento debido a las reducidas pérdidas de calor residual. Por otra parte, la propensión a la formación de carbono sobre el catalizador en los tubos del reformador aumenta a medida que disminuye la cantidad de vapor de agua del procedimiento por debajo de un valor crítico.

25 La formación de carbono desactiva y/o desintegra el catalizador de reformado, provocando una caída de presión no deseada a través de los tubos del reformador y/o un sobrecalentamiento de los tubos. Si el catalizador se desactiva y/o desintegra, la producción de hidrógeno se debe interrumpir para regenerar o reemplazar el catalizador. En consecuencia, la cantidad de vapor de agua del procedimiento usada es generalmente mayor de la necesaria para la reacción de reformado.

30 En la práctica industrial, la cantidad de vapor de agua del procedimiento usada se controla mediante un parámetro denominado "relación molar de vapor de agua a carbono", también denominado simplemente "relación de vapor de agua a carbono" y abreviado "S/C". La relación molar de vapor de agua a carbono de la alimentación es la relación del caudal en moles de vapor de agua en la alimentación al caudal en moles de carbono basado en hidrocarburo en la alimentación.

35 Establecer y controlar la relación de vapor de agua a carbono es importante para el funcionamiento del reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo. Idealmente, los operarios quieren trabajar con una relación de vapor de agua a carbono en el valor apropiado más bajo tal que el reformador funciona a su máxima eficiencia sin riesgo de formación de carbono. La relación más baja de vapor de agua a carbono sin riesgo de formación de carbono se puede considerar como la relación crítica de vapor de agua a carbono.

40 Generalmente, la relación crítica de vapor de agua a carbono se determina durante la fase de diseño de un reformador basada en las deseadas condiciones del procedimiento, equipo seleccionado, catalizador de reformado, composición de materia prima de alimentación proyectada, y/o basada en la anterior experiencia de funcionamiento. La relación crítica de vapor de agua a carbono se calcula típicamente basada en el peor de los casos, por ejemplo, usando la actividad catalítica al final de la campaña. Para tratar las variaciones inesperadas en el procedimiento y equipo, se establece una relación objetivo de vapor de agua a carbono para propósitos de control ligeramente más alta que la relación crítica de vapor de agua a carbono.

45 En la práctica industrial, se mide el caudal y el número de carbonos de la corriente que contiene hidrocarburo para determinar el caudal en moles de carbono basado en hidrocarburo de la corriente que contiene hidrocarburo. A continuación se ajusta el caudal de vapor de agua del procedimiento para mantener la relación objetivo de vapor de agua a carbono.

50 La industria desea mejorar la eficiencia térmica del funcionamiento del reformador de vapor de agua/hidrocarburo. La industria desea un procedimiento de producción de hidrógeno que usa un reformador de vapor de agua/hidrocarburo que puede funcionar con eficiencia mejorada sin el riesgo de la formación de carbono sobre el catalizador de reformado.

55 El documento JP 10-120401 A describe un método para fabricar hidrógeno por un método de reformado de vapor de agua que usa gas desprendido que comprende principalmente hidrocarburos producidos como subproducto en una

refinería de petróleo como materia prima, en el que se mide el caudal y densidad del gas desprendido, el número de átomos de carbono por mol se determina de la correlación entre la densidad del gas desprendido y el número de átomos de carbono por mol, el número total de átomos de carbono en el gas desprendido se calcula a partir de este número de átomos de carbono por mol y el caudal, el caudal de vapor de agua del procedimiento se determina a partir de este número total de átomos de carbono y la relación de vapor de agua/carbono, y se controla el caudal del vapor de agua del procedimiento.

El documento US 2009/078912 A1 describe un método para determinar un valor de contenido de carbono (por ejemplo, el valor del número de carbonos o valor de factor de carbono) de una mezcla que contiene hidrocarburo. Por lo menos una propiedad intensiva que depende de la composición (por ejemplo, valor inferior de calentamiento, valor superior de calentamiento, conductividad térmica, viscosidad, capacidad térmica molar, capacidad térmica específica, y velocidad sónica) de la mezcla que contiene hidrocarburo se mide y opcionalmente por lo menos se mide la concentración de un componente no hidrocarburo usando las medidas resultantes en una correlación del contenido de carbono para calcular el contenido de carbono de la mezcla que contiene hidrocarburo. El contenido de carbono se puede usar en un procedimiento de producción de hidrógeno y/o gas de síntesis para calcular un caudal objetivo de vapor de agua a combinar con la mezcla que contiene hidrocarburo para formar una alimentación mixta que tiene una relación objetivo de vapor de agua a carbono.

En el "Process Solutions Guide –Refining –Hydrogen Plant", de Micro Motion and Emerson Process Management, se describe un medidor Micro Motion Coriolis que se puede instalar en la alimentación de gas de combustión o gas natural para controlar la relación de vapor de agua a carbono. La masa del gas es proporcional al contenido de carbono, de modo que la relación se puede calcular suponiendo un contenido de carbono constante por masa del gas y controlando el caudal de vapor de agua consecuentemente.

El documento US 2002/0178806 A1 describe un sistema de medida de caudal másico para su uso en el reformado con vapor de agua de hidrocarburos e incluye un medidor de caudal Coriolis en una conducción de materia prima de alimentación de hidrocarburo. El contenido de carbono de la materia prima de alimentación se estima por aproximación cercana, que facilita las operaciones de control selectivo que gobiernan las cantidades relativas de vapor de agua y materiales de hidrocarburo a medida que alimentan una unidad de procesado de hidrógeno. Las cantidades relativas de vapor de agua y materia prima de alimentación de hidrocarburo se ajustan en base a medidas en tiempo real.

El documento US 2002/0096208 A1 describe un método para la medida del caudal másico y densidad combinando un vórtice y una medida de un dispositivo de diferencia de presiones. Una medida del vórtice dará el flujo volumétrico real, mientras que la medida del dispositivo de diferencia de presiones se tiene que corregir con la densidad para dar el flujo real. Comparando las dos medidas se calcula y se indica la densidad y/o el flujo másico y la señal de flujo másico se puede usar para el control subsecuente.

El documento US 2002/0096208 A1 describe que la alimentación a un reformador de vapor de agua es una mezcla de vapor de agua e hidrocarburo, y que esta mezcla debe tener una relación en moles fija entre vapor de agua y carbono. Dado que el peso molecular de un hidrocarburo es una buena medida de la cantidad de carbono a temperatura, presión, y compresibilidad constantes, el peso molecular está directamente relacionado con la densidad. Por tanto la medida de la densidad de una corriente de alimentación de hidrocarburo a un reformador de vapor de agua es un parámetro útil para determinar el caudal de vapor de agua correcto

El documento US 2010/264373 A1 describe un procedimiento para producir un producto gaseoso que contiene hidrógeno por reformado catalítico de vapor de agua-hidrocarburo con una relación molar global de vapor de agua a hidrocarburo (S/C), entre 1,5 y 2,4 para el procedimiento. Se usan múltiples prereformadores para evitar la formación de carbono sobre el catalizador en los tubos que contienen catalizador en el reformador primario. En una realización, las condiciones de funcionamiento en uno o más de los múltiples prereformadores se varía para ajustar una relación de fracción molar de metano, hidrógeno y dióxido de carbono para una dada relación de vapor de agua a carbono de modo que el reformador de combustión superior funcione a baja relación de vapor de agua a hidrocarburo sin formación de carbono.

Breve resumen

Hay varios aspectos del procedimiento como se describe a continuación

Aspecto nº 1. Un método de hacer funcionar un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo, teniendo el reformador una pluralidad de tubos del reformador que contienen catalizador de reformado para hacer reaccionar vapor de agua y uno o más hidrocarburos en presencia del catalizador de reformado en una reacción de reformado, en el que el vapor de agua se introduce en una relación de vapor de agua a carbono, comprendiendo el método:

obtener un valor para cada una de una o más propiedades independientes de la composición de una o más corrientes del procedimiento, la una o más propiedades independientes de la composición seleccionadas de propiedades que afectan a la formación de carbono sobre el catalizador de reformado;

determinar por lo menos por uno de un cálculo, una tabla de consulta, una base de datos, y un gráfico si incrementar

o disminuir la relación de vapor de agua a carbono usando por lo menos el valor de la una o más propiedades independientes de la composición y que depende de un criterio de formación de carbono en el que el criterio de formación de carbono es un criterio en términos cuantitativos que define la propensión del uno o más hidrocarburos en los tubos del reformador a formar carbono sobre el catalizador de reformado en los tubos del reformador; e

- 5 aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a hidrocarburo según la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Aspecto nº 2. El método según el aspecto nº 1, en el que la una o más corrientes del procedimiento se selecciona de una corriente de entrada al reformador, una corriente de salida del reformador, una corriente de entrada a un prereformador, y una corriente de salida del prereformador; en el que la corriente de salida del prereformador alimenta al reformador.

10 Aspecto nº 3. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes en el que la una o más propiedades independientes de la composición se seleccionan de temperatura, presión y caudal total.

Aspecto nº 4. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes que comprende adicionalmente:

15 obtener un valor para cada una de la una o más propiedades dependientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento, la una o más propiedades dependientes de la composición seleccionado de propiedades que afectan a la formación de carbono sobre el catalizador de reformado;

en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende adicionalmente del valor de la una o más propiedades dependientes de la composición.

Aspecto nº 5. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes que comprende adicionalmente:

20 obtener la composición de la una o más corrientes del procedimiento;

en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende adicionalmente de la composición de la una o más corrientes del procedimiento.

Aspecto nº 6. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes que comprende adicionalmente:

obtener un valor de la actividad del catalizador de reformado;

25 en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende adicionalmente del valor de la actividad del catalizador de reformado.

Aspecto nº 7. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye un caudal de una alimentación que contiene hidrocarburo al reformador para la reacción de reformado y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende del valor del caudal de la alimentación que contiene hidrocarburo al reformador.

30

Aspecto nº 8. El método según el aspecto nº 7, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye adicionalmente un caudal de otra alimentación que contiene hidrocarburo al reformador, y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende del valor del caudal de la otra alimentación que contiene hidrocarburo al reformador, en el que la otra alimentación que contiene hidrocarburo es una corriente de reciclado que comprende efluente del reformador.

35

Aspecto nº 9. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye una temperatura de una corriente de alimentación de hidrocarburo al reformador para la reacción de reformado y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende del valor de la temperatura de la alimentación que contiene hidrocarburo al reformador.

40

Aspecto nº 10. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye una presión de una corriente de alimentación de hidrocarburo al reformador para la reacción de reformado y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende del valor de la presión de la alimentación que contiene hidrocarburo al reformador.

45

Aspecto nº 11. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye un caudal de una corriente de combustible al reformador para el calentamiento por combustión y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono depende del valor del caudal de la corriente de combustible al reformador.

50

ES 2 547 315 T3

Aspecto nº 12. El método según uno cualquiera de los aspectos precedentes, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

5 calcular una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición;

calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición;

10 calcular la diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Aspecto nº 13. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 1 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

15 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador;

calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición;

20 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

25 Aspecto nº 14. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 4 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

calcular una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición;

30 calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición;

calcular la diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

35 comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Aspecto nº 15. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 4 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

40 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador;

calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición;

45 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Aspecto nº 16. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 5 a nº 11, en el que la etapa de determinar si

ES 2 547 315 T3

aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

calcular una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y de la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento;

- 5 calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y de la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento;

- 10 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Aspecto nº 17. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 5 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

- 15 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador;

- 20 calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y de la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento;

calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

- 25 Aspecto nº 18. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 6 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

calcular una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado;

- 30 calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido para la actividad del catalizador;

calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

- 35 comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Aspecto nº 19. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 6 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende:

- 40 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador;

calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado;

- 45 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Aspecto nº 20. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 12 a nº 19, en el que la etapa de aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende aumentar la relación de vapor de agua a carbono

cuando la diferencia de temperatura, ΔT , es menor que la diferencia de temperatura objetivo.

Aspecto nº 21. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 12 a nº 19, en el que la etapa de aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende aumentar la relación de vapor de agua a carbono cuando la diferencia de temperatura, ΔT , es mayor que la diferencia de temperatura objetivo.

5 Aspecto nº 22. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 1 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación de vapor de agua a carbono con una relación de vapor de agua a carbono de referencia, la relación de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación de referencia de vapor de agua a carbono del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de las propiedades independientes de la composición.

10 Aspecto nº 23. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 4 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación de vapor de agua a carbono con una relación de vapor de agua a carbono de referencia, la relación de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación de vapor de agua a carbono de referencia del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de las propiedades independientes de la composición y al valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición.

15 Aspecto nº 24. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 5 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación de vapor de agua a carbono con una relación de vapor de agua a carbono de referencia, la relación de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación de referencia de vapor de agua a carbono a partir del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de las propiedades independientes de la composición y a la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento.

20 Aspecto nº 25. El método según uno cualquiera de los aspectos nº 6 a nº 11, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación de vapor de agua a carbono con una relación de vapor de agua a carbono de referencia, la relación de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación de referencia de vapor de agua a carbono a partir del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de la una o más propiedades independientes de la composición y al valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos.

La FIG. 1 es un esquema del procedimiento para un procedimiento y aparato de reformado de vapor de agua-hidrocarburo.

35 La FIG. 2 es un esquema del procedimiento para un procedimiento y aparato de reformado de vapor de agua-hidrocarburo que incluye un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo, y prereformador.

La FIG. 3 es un gráfico de temperatura frente a porcentaje de longitud de tubo para la temperatura de la pared interior del tubo y la temperatura de formación de carbono.

La FIG. 4 es un gráfico de la relación S/C normalizada frente a la producción relativa de hidrógeno.

40 Descripción detallada

Los artículos “un, una” y “un, una” tal como se usan aquí quieren decir uno o más cuando se aplican a cualquier característica en realizaciones de la presente invención descritas en la memoria descriptiva y reivindicaciones. El uso de “un, una” y “un, una” no limita el significado a una sola característica a menos que tal límite se diga específicamente. El artículo “el” que precede a nombres o frases nominales en singular o en plural denota una característica especificada particular o características especificadas particulares y puede tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto en el que se use. El adjetivo “cualquiera” quiere decir uno, alguno, o todo indiscriminadamente de la cantidad. El término y/o colocado entre una primera entidad y una segunda entidad quiere decir una de (1) la primera entidad, (2) la segunda entidad, y (3) la primera entidad y la segunda entidad. El término “y/o” colocado entre las dos últimas entidades de una lista de 3 o más entidades quiere decir por lo menos una de las entidades en la lista.

Tal como se usa aquí “pluralidad” quiere decir dos o más.

Tal como se usa aquí, “en comunicación de flujo de fluido” quiere decir operativamente conectado por una o más conducciones, colectores, válvulas y similares, para la transferencia de fluido. Una conducción es cualquier tubería, tubo, paso o similares, a través del cual se puede transportar un fluido. Un dispositivo intermedio, tal como una

bomba, compresor o recipiente puede estar presente entre un primer dispositivo en comunicación de flujo de fluido con un segundo dispositivo a menos que se diga explícitamente lo contrario.

5 Aguas abajo y aguas arriba se refiere a la dirección deseada de flujo del fluido del procedimiento transferido. Si la dirección deseada de flujo del fluido del procedimiento es del primer dispositivo al segundo dispositivo, el segundo dispositivo está en comunicación de flujo de fluido aguas abajo del primer dispositivo, y el primer dispositivo está en comunicación de flujo de fluido aguas arriba del segundo dispositivo.

10 La presente invención se refiere a un método de hacer funcionar un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo. El reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo se puede usar para generar hidrógeno y/o gas de síntesis. El reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo, denominado también reformado de vapor de agua y metano (SMR), reformado catalítico de vapor de agua, o reformado de vapor de agua, se define como cualquier procedimiento usado para convertir materia prima de alimentación del reformador en gas de síntesis por reacción con vapor de agua sobre un catalizador. El gas de síntesis, denominado comúnmente syngas, es cualquier mezcla que comprende hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción de reformado es una reacción endotérmica y se puede describir generalmente como $C_nH_{2m} + n H_2O \rightarrow n CO + (m/2+n) H_2$. Se genera hidrógeno cuando se genera gas de síntesis.

20 El reformado catalítico de vapor de agua-hidrocarburo tiene lugar en un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo. Un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo, denominado también un reformador de vapor de agua-metano, reformador catalítico de vapor de agua y/o reformador de vapor de agua se define aquí como cualquier horno de combustión usado para convertir materia prima de alimentación que contiene hidrogeno elemental y carbono en gas de síntesis por una reacción con vapor de agua sobre un catalizador con el calor proporcionado por la combustión de un combustible. La materia prima de alimentación puede ser una o más de gas natural, metano, nafta, propano, gas combustible de refinería, gas liberado de refinería, u otra materia prima de alimentación de reformador apropiada conocida en la técnica. Las temperaturas de funcionamiento apropiadas varían de 350°C a 650°C a la entrada y de 750°C a 950°C a la salida. Las presiones apropiadas varían de 1 a 50 atmósferas. Las condiciones de funcionamiento preferidas para un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo son conocidas en la técnica.

25 El método se describe con referencia a las figuras. La FIG. 1 muestra un reformador 100 catalítico de vapor de agua-hidrocarburo y la FIG. 2 muestra un reformador 100 catalítico de vapor de agua-hidrocarburo junto con un prereformador 120 opcional.

30 La materia prima de alimentación 10 se mezcla con vapor de agua 20 para proporcionar la alimentación 30 mixta. La alimentación 30 mixta se puede calentar por intercambio de calor indirecto con gases 154 de productos de combustión en la sección 158 de convección del reformador 100. La alimentación mixta calentada se puede introducir en la pluralidad de tubos 65 del reformador como alimentación 70 como se muestra en la FIG. 1.

35 Alternativamente, como se muestra en la FIG. 2, la alimentación mixta 30 se puede calentar por intercambio de calor indirecto con gases 154 producto de combustión en el intercambiador 15 de calor y pasar al prereformador 120 opcional que contiene el catalizador 125 de reformado. El reformado 50 del prereformador se puede calentar por intercambio de calor indirecto con gases 154 producto de combustión en el intercambiador 25 de calor en la sección 158 de convección del reformador 100 e introducir en la pluralidad de tubos 65 del reformador como alimentación 70.

40 Un prereformador se define aquí como cualquier recipiente sin combustión usado para convertir la materia prima de alimentación que contiene hidrógeno elemental y carbono elemental en gas de síntesis por reacción con vapor de agua sobre un catalizador con o sin calentamiento. Un prereformador puede ser un reactor de lecho fijo adiabático. Un prereformador puede ser un reactor tubular. Los catalizadores apropiados para prereformadores son conocidos. Un prereformador generalmente emplea a tipo diferente de catalizador que un reformador primario, por ejemplo, un catalizador de alta actividad y alto contenido de níquel. Las temperaturas en un prereformador pueden estar en el intervalo de alrededor de 400°C a alrededor de 600°C. El calor a un prereformador se puede proporcionar de gases de escape de un reformador primario u otra fuente, pero está caracterizado por la ausencia de calentamiento directo por una llama de combustión. Un prereformador y un reformador pueden estar físicamente conectados.

45 Opcionalmente, como se muestra en la FIG. 1 y FIG. 2, la alimentación 70 puede comprender un reformado 60 reciclado descargado de la pluralidad de tubos 65 del reformador. El reformado reciclado se puede sacar de cualquier punto aguas abajo de los tubos 65 del reformador, por ejemplo, después de un reactor de conversión.

50 El calor para la reacción de reformado se proporciona por la combustión de un combustible 151 con gas 152 que contiene oxígeno, que se introducen en el reformador 100 vía quemadores 55, teniendo lugar la combustión en la sección 53 de combustión del reformador 100. El gas 152 que contiene oxígeno puede ser aire, aire precalentado, aire enriquecido en oxígeno, oxígeno de grado industrial o aire viciado generado, por ejemplo, vía combustión directa tal como una turbina de combustión de gas.

55 El reformador 100 catalítico de vapor de agua-hidrocarburo tiene una pluralidad de tubos 65 del reformador que contienen un catalizador 67 de reformado para hacer reaccionar vapor de agua y uno o más hidrocarburos en presencia del catalizador 67 de reformado en una reacción de reformado. La pluralidad de tubos 65 del reformador

atraviesa la sección 53 de combustión del reformador 100. El calor se transfiere a la pluralidad de tubos 65 del reformador de las llamas y gases de combustión calientes producidos por la combustión del combustible y gas que contiene oxígeno externos a la pluralidad de tubos del reformador, proporcionando por ello calor para la reacción de reformado. Los hornos de reformador con una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, es decir, reformadores tubulares, son bien conocidos en la técnica. Son conocidos los materiales y métodos apropiados de construcción. El uno o más hidrocarburos pueden ser hidrocarburos de C1 a C6. El catalizador en los tubos de reformador que contienen catalizador puede ser cualquier catalizador apropiado conocido en la técnica, por ejemplo, un catalizador soportado que comprende níquel.

La alimentación 70 que comprende vapor de agua y el uno o más hidrocarburos se introduce en la pluralidad de tubos 65 del reformador 100. El vapor para la reacción de reformado se introduce en el reformador 100 catalítico de vapor de agua-hidrocarburo con una relación de flujo de vapor de agua, es decir, una relación molar de vapor de agua a carbono de la alimentación 70 introducida en el reformador 100 catalítico de vapor de agua-hidrocarburo.

La relación molar de vapor de agua a carbono es un término convencional en el campo de la producción de hidrógeno y producción de gas de síntesis. La relación molar de vapor de agua a carbono de la alimentación es la relación del caudal en moles de vapor de agua en la alimentación al caudal en moles de carbono basado en hidrocarburo en la alimentación en la T de mezcla. El caudal en moles de carbono basado en hidrocarburo es el caudal en moles de carbono en el que el carbono está asociado con hidrocarburos (es decir, excluyendo el carbono asociado a monóxido de carbono y dióxido de carbono). Por ejemplo, si el caudal en moles total de la alimentación es de 100 moles/h, y la fracción molar de metano es 0,35, la fracción en moles de etano es 0,1, y la fracción en moles de monóxido de carbono es 0,05, entonces el caudal en moles de carbono basado en hidrocarburo es de 55 moles/h. El metano contribuye con 35 moles/h carbono basado en hidrocarburo. El etano contribuye con 20 moles/h de carbono basado en hidrocarburo. Y el monóxido de carbono contribuye con cero moles/h de carbono basado en hidrocarburo.

Típicamente, una relación de caudal de vapor de agua objetivo se establece por el operario de un reformador y el caudal de vapor de agua se ajusta para igualar la relación de caudal de vapor de agua deseada.

El método comprende obtener un valor para cada una de una o más propiedades independientes de la composición de una o más corrientes del procedimiento 10, 30, 70, 80, 151, 152, la una o más propiedades independientes de la composición seleccionadas de propiedades que afectan a la formación de carbono sobre el catalizador 67 de reformado. Las propiedades que afectan a la formación de carbono son propiedades que influyen en la formación de carbono.

Las propiedades independientes de la composición de una corriente del procedimiento son propiedades de la corriente cuyos valores son independientes de la composición de la corriente, por ejemplo, temperatura, presión, y caudal total de la corriente. Las propiedades independientes de la composición apropiadas se pueden seleccionar fácilmente por un experto en la técnica de reformado de vapor de agua-hidrocarburo. El impacto relativo de las distintas propiedades que afectan a la formación de carbono se puede determinar a partir de modelos y/o experimentos. La una o más propiedades independientes de la composición se pueden seleccionar de temperatura, presión, y caudal. El caudal puede ser un caudal másico o un caudal molar.

Los valores de las propiedades independientes de la composición se pueden obtener por cualquier técnica de medida apropiada. Por ejemplo, la temperatura se puede medir con un termopar, la presión se puede medir con un transductor de presión, y el caudal se puede medir con un medidor de caudal. El valor se puede obtener por una medida directa o por una medida inferida. Las propiedades independientes de la composición pueden variar durante el funcionamiento como resultado de cambios de las variables del sistema o para satisfacer demandas de funcionamiento, o las propiedades independientes de la composición se pueden mantener constantes durante periodos prolongados.

El método comprende determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua dependiendo de por lo menos el valor de la una o más propiedades independientes de la composición y un criterio de formación de carbono. Incrementar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua para vapor de agua introducido en el reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo se determina usando por lo menos el valor de la una o más propiedades independientes de la composición y depende de un criterio de formación de carbono. Un criterio de formación de carbono es un criterio en términos cuantitativos que define la propensión de los gases reactantes en los tubos del reformador a formar carbono sobre el catalizador de reformado en los tubos del reformador. El criterio de formación de carbono podría ser una diferencia de temperatura entre una temperatura de formación de carbono y la temperatura del gas del procedimiento o del catalizador.

El criterio de formación de carbono no tiene que estar formulado en términos de temperatura. El criterio de formación de carbono podría ser una comparación entre la velocidad de formación de carbono y la velocidad de gasificación de carbono en las condiciones dadas del procedimiento (temperatura, presión, composición). Por ejemplo, una velocidad de gasificación que es dos veces la velocidad de formación a la temperatura de la pared interior del tubo podría ser un criterio que podría proporcionar un margen operativo y se podría usar como criterio de formación de carbono.

El criterio de formación de carbono se puede basar en cálculos teóricos, modelos, y/o datos experimentales.

La etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede ser por un cálculo, una tabla de consulta, o lectura de un gráfico. La etapa de determinar se puede efectuar por cálculo después de obtener el valor de la una o más propiedades independientes de la composición y usar el valor en el cálculo.

5 Alternativamente, se pueden precalcular soluciones para varios valores de la una o más propiedades independientes de la composición y almacenar en una base de datos, tablas, y/o gráficos. Después de obtener el valor de la una o más propiedades independientes de la composición, decidir si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua se puede determinar de la base de datos, tablas, y/o gráficos.

10 El método también comprende aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua según la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua. La relación de flujo de vapor de agua se puede disminuir disminuyendo el vapor de agua en la alimentación a un prereformador y/o al reformador. La relación de flujo de vapor de agua se puede aumentar aumentando el vapor de agua en la alimentación a un prereformador y/o al reformador.

15 La una o más corrientes del procedimiento se pueden seleccionar de una corriente de entrada al reformador, una corriente de salida del reformador, una corriente de entrada a un prereformador opcional, y una corriente de salida de un prereformador opcional. El prereformador, si se usa, está en una comunicación de flujo de fluido aguas arriba con el reformador de tal modo que la corriente de salida del prereformador alimenta la pluralidad de tubos de reformador del reformador.

20 Los valores para las propiedades independientes de la composición se pueden obtener de cualquier corriente del procedimiento apropiada que afecta a la formación de carbono sobre el catalizador de reformado, por ejemplo, corrientes de entrada al reformador, corrientes de entrada a un prereformador aguas arriba del reformador y/o corrientes de salida de un prereformador aguas arriba del reformador.

25 La una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento pueden incluir un caudal de una alimentación que contiene hidrocarburo al reformador para la reacción de reformado y la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede entonces depender del valor del caudal de la alimentación que contiene hidrocarburo al reformador.

30 La alimentación que contiene hidrocarburo al reformador puede ser una corriente de materia prima de alimentación. La alimentación que contiene hidrocarburo al reformador puede ser una corriente de reciclado que comprende efluente del reformador. La alimentación que contiene hidrocarburo al reformador puede ser efluente de un prereformador.

Los valores para las propiedades independientes de la composición se pueden obtener de cualquier corriente del procedimiento apropiada que proporciona una indicación de la formación de carbono sobre el catalizador de reformado, por ejemplo, corrientes de entrada al reformador y corrientes de salida del reformador.

35 Refiriéndonos a la FIG. 1, la corriente de entrada al reformador 100 puede ser una corriente 70 de gas reactante introducida en los tubos 65 del reformador en la que los tubos 65 del reformador contienen catalizador 67 de reformado. La corriente de entrada al reformador puede ser una corriente 151 de combustible para proporcionar calentamiento de combustión en el reformador. La corriente de entrada puede ser una corriente 152 de gas oxidante para proporcionar oxígeno para la combustión en el reformador 100.

40 Refiriéndonos a la FIG. 1, la corriente de salida del reformador puede ser una corriente 80 de efluente que comprende reformado de la reacción de reformado en los tubos 65 del reformador. Dado que la velocidad de producción de hidrógeno depende directamente de la corriente de efluente del reformador, la velocidad de producción de hidrógeno puede ser una propiedad independiente de la combustión. La corriente de salida puede ser un corriente 154 de gas producto de combustión de la combustión en el reformador 100.

45 La corriente de entrada al prereformador 120 opcional puede ser una corriente 40 de gas reactante que alimenta al prereformador 120 opcional.

La corriente de salida del prereformador 120 opcional puede ser una corriente 50 de efluente que comprende reformado de la reacción de reformado en el prereformador 120.

Tal como se usa aquí, una corriente de reformado es cualquier corriente que comprende hidrógeno y monóxido de carbono formada por la reacción de reformado de un hidrocarburo y vapor de agua.

50 El calor de los gases producto de la combustión se usa típicamente para generar vapor de agua en el procedimiento. Algo del vapor de agua generado se usa como reactante para la reacción de reformado y el exceso de vapor de agua se exporta desde el procedimiento. Dado que los flujos de combustible y oxidante de combustión afectan a la producción de vapor de agua de exportación, el caudal del vapor de agua de exportación puede ser también una propiedad independiente de la composición para correlacionar el criterio de formación de carbono.

5 El método puede comprender adicionalmente obtener un valor para cada una de una o más de las propiedades dependientes de la composición de una o más de las corrientes del procedimiento, la una o más propiedades dependientes de la composición seleccionadas de propiedades que afectan a la formación de carbono sobre el catalizador de reformado. En este caso, la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua depende adicionalmente del valor de la una o más propiedades dependientes de la composición.

10 Una propiedad dependiente de la composición se define como cualquier propiedad física intensiva de una mezcla de fluidos que varía dependiendo de la concentración de la mezcla de varios componentes. Una propiedad intensiva de una mezcla de fluidos es una propiedad física de la mezcla de fluidos que no depende de la cantidad de la mezcla de fluidos. El menor valor de calentamiento, mayor valor de calentamiento, conductividad térmica, viscosidad, peso molecular, densidad, capacidad calorífica molar, capacidad calorífica específica, y velocidad sónica son ejemplos de propiedades dependientes de la composición. Las propiedades dependientes de la composición apropiadas se pueden seleccionar sin excesiva experimentación.

15 Un valor de una propiedad dependiente de la composición es un valor expresado con relación a una propiedad dependiente de la composición para una composición particular de la mezcla. Un valor de una propiedad dependiente de la composición puede estar en cualquier unidad apropiada y puede ser directamente proporcional o inversamente proporcional a un valor de una propiedad dependiente de la composición usando unidades S.I. convencionales. Una valor de una propiedad dependiente de la composición también puede ser un valor en forma nativa dependiendo del sensor y/o dispositivo de medida usado para medir la propiedad dependiente de la composición. Por ejemplo, el valor de la densidad medida por un densímetro de tubo vibratorio se puede
20 representar en unidades de Hz.

Alternativa o adicionalmente a la obtención de una propiedad dependiente de la composición, el método puede comprender adicionalmente la obtención de la composición de la una o más corrientes del procedimiento. Cuando se obtiene la composición, la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede entonces depender adicionalmente de la composición de la una o más corrientes del procedimiento.

25 La composición se puede medir con un espectrómetro de masas o cualquier otro medio apropiado.

El método puede comprender la obtención de un valor para la actividad del catalizador de reformado en la pluralidad de tubos de reformado. Cuando se obtiene la actividad del catalizador de reformado, la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede entonces depender adicionalmente del valor de la actividad del catalizador de reformado.

30 El valor de la actividad catalítica del catalizador del reformador puede ser un valor medido de catalizador del reformador en los tubos del reformador, un valor inferido, o un valor previsto. El valor medido se puede obtener por medidas de laboratorio de muestras de catalizador. Los valores inferidos se pueden obtener sobre la base de modelado y medidas de variables del procedimiento tales como temperatura y composición. El valor previsto se puede obtener, por ejemplo, de la experiencia operativa, o de una supuesta curva de envejecimiento del catalizador, o datos experimentales similares. Una curva de envejecimiento del catalizador es una previsión de la actividad del catalizador como función de la edad usualmente basada en datos experimentales o experiencia operativa. Una curva de envejecimiento del catalizador se puede proporcionar por un fabricante del catalizador.

35 La una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento puede adicionalmente incluir un caudal de una segunda alimentación que contiene hidrocarburo al reformador. La etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede entonces depender adicionalmente del valor del caudal de la segunda alimentación que contiene hidrocarburo al reformador, en la que la otra alimentación que contiene hidrocarburo es una corriente de reciclaje que comprende efluente del reformador. El efluente de reciclaje de un reformador de vuelta de nuevo a la entrada del reformador se conoce en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. No. 7.695.708.

45 La una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento puede adicionalmente incluir un caudal de una alimentación que contiene hidrógeno al reformador. La etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede entonces depender adicionalmente del valor del caudal de la alimentación que contiene hidrógeno al reformador.

50 En el método, la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede comprender calcular una temperatura, T, en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición. El cálculo de la temperatura, T, en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede depender adicionalmente del valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición si se obtienen. El cálculo de la temperatura, T, en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede alternativa o adicionalmente depender de la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento si se obtiene. El cálculo de la temperatura, T, a la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede alternativa o adicionalmente depender del valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado si se obtiene.

La etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua también puede comprender calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de las una o más propiedades independientes de la composición. El cálculo de la temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede depender adicionalmente del valor obtenido a partir de la una o más propiedades dependientes de la composición si se obtiene. El cálculo de la temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede depender, alternativa o adicionalmente en la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento si se obtiene. El cálculo de la temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede alternativa o adicionalmente depender del valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado si se obtiene.

La etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede entonces comprender adicionalmente calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $T=T_c-T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador y comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua.

La temperatura en una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador se puede calcular a partir de un modelo de reformador. Los modelos de reformador son conocidos en la técnica, por ejemplo, Grotendorst et al., "Computer-aided Modeling and Simulation of the Thermodynamics of Steam Reforming," *Mathematics and Computers in Simulation*, pp. 1-21, 1738 (1999), and D.A. Latham et al., "Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for online deployment," *Fuel Process. Technol.* (2011), doi:10.1016/j.fuproc.2011.04.001. Los modelos de reformador típicamente proporcionan la temperatura y la composición de la mezcla de reacción en el tubo del reformador.

La temperatura de formación de carbono en una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador se puede calcular a partir de la composición de la mezcla de reacción en el tubo del reformador usando un modelo de formación de carbono. Los modelos de formación de carbono son conocidos en la técnica, por ejemplo, Faungnawakij et al., "Thermodynamic analysis of carbon formation boundary and reforming performance for steam reforming of dimethyl ether," *Journal of Power Sources*, Vol. 164, Issue 1, pp. 73-79, (2007), Piña et al., "Optimization of Steam Reformers: Heat Flux Distribution and Carbon Formation," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 1, Article A25, Berkeley Electronic Press (2003). El cálculo de la temperatura de formación de carbono es conocido en la técnica, por ejemplo, J.R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic Steam Reforming," *Catalysis - Science and Technology*, J.R. Andersen and Michael Boudart (ed.), V5, p. 88, Springer-Verlag, (1984).

Alternativamente, la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede comprender medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador. La temperatura en una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador se puede medir por medio de termopares situados dentro del tubo del reformador. La temperatura en una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador se puede medir por medio de un pirómetro óptico.

En esta realización alternativa, la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede comprender también calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más de las propiedades independientes de la composición usando métodos como se describe anteriormente. El cálculo de la temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede depender adicionalmente del valor obtenido a partir de la una o más propiedades dependientes de la composición obtenidas. El cálculo de la temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede alternativa o adicionalmente depender de la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento si se obtiene. El cálculo de la temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador puede alternativa o adicionalmente depender del valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado si se obtiene.

La etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua puede entonces comprender calcular una diferencia de temperatura ΔT , en la que $T=T_c-T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador y comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación de flujo de vapor de agua

En cualquiera de las alternativas, el método puede comprender alternativamente aumentar la relación de flujo de vapor de agua cuando la diferencia de temperatura, ΔT , es menor que la diferencia de temperatura objetivo.

En cualquiera de las alternativas, el método puede comprender alternativamente disminuir la relación de flujo de vapor de agua cuando la diferencia de temperatura, ΔT , es mayor que la diferencia de temperatura objetivo.

Ejemplos

Cada uno de los ejemplos se refiere a un reformador de combustión superior como se ilustra en la FIG. 1.

La relación de flujo de vapor de agua para cada uno de los ejemplos es la relación molar de vapor de agua a carbono.

Ejemplo 1

5 Una alimentación con un caudal de hidrocarburo normalizado de 100 se introduce en los tubos del reformador con una temperatura de 547°C (1.016°F) y una relación molar normalizada de vapor de agua a carbono de 1,0. La presión de la alimentación es 3,28 MPa (476 psia). La temperatura del aire de combustión es 267°C (513°F). La alimentación consiste en metano y vapor de agua. En este ejemplo, las propiedades independientes de la composición obtenidas son el caudal normalizado, la temperatura de entrada y presión de la alimentación, y la temperatura de entrada del aire de combustión.

10 La FIG. 3 muestra un gráfico representativo de temperatura de la pared del tubo frente al porcentaje de la longitud del tubo. La temperatura de la superficie interior de un tubo de reformador se calcula usando un modelo de reformador y condiciones de funcionamiento del reformador que comprenden los valores obtenidos de la velocidad de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación, y temperatura de entrada de aire de combustión. La temperatura de la pared del tubo en el extremo de entrada del tubo está a 0% de la longitud del tubo, y la temperatura de la pared del tubo en el extremo de salida del tubo está al 100% de la longitud del tubo. El mismo cálculo también produce la composición de la mezcla de reacción a lo largo de la longitud del tubo.

15 La FIG. 3 también muestra un gráfico representativo de la temperatura de formación de carbono frente el porcentaje de longitud del tubo. La temperatura de formación de carbono se calcula usando un modelo de formación de carbono y la composición de la mezcla de reacción a lo largo de la longitud del tubo calculada a partir del modelo de reformador.

20 Al 15% de la longitud del tubo, la diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es la menor y es de alrededor de 54°C (97°F). Este ejemplo representa un funcionamiento libre de carbono bien establecido. Por lo tanto, esta menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo se usará como diferencia de temperatura objetivo para los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2 – Condición de reducción

25 Una alimentación con un caudal de hidrocarburo normalizado de 76 se introduce en los tubos del reformador con una temperatura de 536°C (997° F) y una relación molar normalizada de vapor de agua a carbono de 1,0. La presión de la entrada de la alimentación del reformador es 3,13 MPa (454 psia) y la temperatura de la entrada de aire de combustión es 234°C (453°F). La alimentación consiste en metano y vapor de agua. En este ejemplo, los cambios en el flujo de alimentación, temperatura de alimentación, presión de la alimentación, y la temperatura de entrada del aire de combustión, comparados con los del Ejemplo 1 son debidos a una velocidad de producción reducida (es decir, reducción).

30 En condiciones de producción reducida, las temperaturas de la pared del tubo del reformador son típicamente más bajas que a total capacidad debido a los menores flujos térmicos que son el resultado de una velocidad de combustión reducida de los quemadores. Los caudales reducidos también significan una reducción de la velocidad espacial sobre el catalizador. Esto significa que una mayor fracción del gas de alimentación sufre la reacción de reformado sobre la porción inicial del tubo. Este cambio de composición da como resultado más altas temperaturas de formación de carbono. La temperatura de la superficie interior de un tubo de reformador y la composición de la mezcla de reacción se calculan usando un modelo de reformador y condiciones de funcionamiento del reformador que comprenden los valores obtenidos del caudal de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación, y temperatura de la entrada de aire de combustión.

35 La temperatura de formación de carbono se calcula usando un modelo de formación de carbono.

40 Se calcula en el Ejemplo 2 que la menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es 61°C (110°F). Esta menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es mayor que la diferencia de temperatura objetivo (establecida como 54°C en el Ejemplo 1) y la relación de vapor de agua a carbono se puede disminuir.

45 Disminuir la relación de vapor de agua a carbono puede mejorar la eficiencia de energía del procedimiento de reformado.

50 Ejemplo 3 – Reciclado de gas de síntesis

En este ejemplo, se combina una corriente de alimentación de reformado de nueva aportación (corriente 40) con una relación molar de vapor de agua a carbono normalizada de 1,0 y un caudal normalizado de hidrocarburo de 76 con una corriente de reciclado de gas de síntesis (corriente 60) con un caudal normalizado de hidrocarburo de 19. La alimentación de reformado se introduce en los tubos del reformador con una temperatura de 522° (972°F) y una

presión de 3,2 MPa (464 psia). La temperatura de entrada de aire de combustión es 239°C (463°F). Los cambios en el caudal de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación y temperatura de entrada de aire de combustión comparado con el Ejemplo 2 son debidos a la corriente de reciclado.

5 La temperatura de la superficie interior de un tubo del reformador y la composición de la mezcla de reacción se calculan usando un modelo de reformador y condiciones de funcionamiento del reformador que comprenden los valores obtenidos del caudal de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación, temperatura y caudal de entrada de aire de combustión, y el caudal y composición de la corriente de reciclado.

La temperatura de formación de carbono se calcula usando un modelo de formación de carbono.

10 Se calcula en el Ejemplo 3 que la menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es 93°C (168°F). La menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es mayor que la diferencia de temperatura objetivo (establecida como 54°C en el Ejemplo 1).

Dado que la diferencia de temperatura objetivo es menor que la más baja diferencia de temperatura calculada, se puede disminuir la relación de vapor de agua-carbono.

15 Disminuir la relación de vapor de agua a carbono puede mejorar la eficiencia de energía del procedimiento de reformado.

Ejemplo 4 – Reciclado de gas de síntesis con relación de flujo de vapor de agua reducida

20 En este ejemplo, se combina una corriente de alimentación de reformado de nueva aportación (corriente 40) con una relación molar de vapor de agua a carbono normalizada de 0,87 y un flujo normalizado de hidrocarburo de 76 con una corriente de reciclado de gas de síntesis (corriente 60) con un caudal normalizado de hidrocarburo de 19. La alimentación de reformado se introduce en los tubos del reformador con una temperatura de 524° (975°F) y una presión de 3,2 MPa (460 psia). La temperatura de entrada de aire de combustión es 238°C (461°F). En este ejemplo, los cambios en el caudal de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación y temperatura de entrada de aire de combustión comparado con el Ejemplo 3 son debidos a la corriente de reciclado y la reducida relación molar de vapor de agua a carbono asociadas a la alimentación de nueva aportación.

25 La temperatura de la superficie interior de un tubo del reformador y la composición de la mezcla de reacción se calculan usando un modelo de reformador y condiciones de funcionamiento del reformador que comprenden los valores obtenidos del caudal de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación, temperatura y caudal de entrada de aire de combustión, y el caudal y composición de la corriente de reciclado.

30 La temperatura de formación de carbono se calcula usando un modelo de formación de carbono.

35 Se calcula en el Ejemplo 4 que la menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es 85°C (154°F). La menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es mayor que la diferencia de temperatura objetivo (establecida como 54°C en el Ejemplo 1). Dado que la diferencia de temperatura objetivo es menor que la más baja diferencia de temperatura calculada, se puede disminuir la relación de vapor de agua-carbono.

Disminuir la relación de vapor de agua a carbono puede mejorar la eficiencia de energía del procedimiento de reformado.

Ejemplo 5 – Composición de materia prima de alimentación

40 Las condiciones de funcionamiento del reformador del Ejemplo 5 son las mismas que en el Ejemplo 1 con la única excepción de que la alimentación del reformador contiene 2% en moles de etano. La presencia de etano puede ser debida al cambio en la composición de materia prima de alimentación de la planta o el envejecimiento del prereformador (si está presente). La relación molar normalizada de vapor de agua a carbono es 1,0 en la que el flujo de carbono se computa, como se describe anteriormente, teniendo en cuenta el número de átomos de carbono en las moléculas de hidrocarburo.

45 La temperatura de la superficie interior de un tubo de reformador y la composición de la mezcla de reacción se calculan usando un modelo de reformador y condiciones de funcionamiento del reformador que comprenden los valores obtenidos del caudal de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación, composición de alimentación y temperatura de entrada de aire de combustión.

La temperatura de formación de carbono se calcula usando un modelo de formación de carbono.

50 Se calcula en el Ejemplo 5 que la menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es 39°C (70°F). La disminución de la diferencia es debida a la mayor propensión a la formación de carbono del etano que la del metano aunque se use la misma relación molar de vapor de agua a carbono en el Ejemplo 1 y Ejemplo 5. La menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la

pared del tubo es menor que la diferencia de temperatura objetivo en el Ejemplo 1.

Dado que la diferencia de temperatura objetivo es mayor que la más baja diferencia de temperatura calculada, se debe aumentar la relación de vapor de agua a carbono.

- 5 Aumentar la relación de vapor de agua a carbono puede ayudar a evitar la formación de carbono sobre el catalizador de reformado.

Ejemplo 6 – Actividad catalítica

Las condiciones de funcionamiento del reformador en el Ejemplo 6 son las mismas que las del Ejemplo 1 con la única excepción de que la actividad catalítica se obtiene y el 25% mayor que la actividad catalítica en el Ejemplo 1.

- 10 La temperatura de la superficie interior de un tubo del reformador y la composición de la mezcla de reacción se calculan usando un modelo de reformador y condiciones de funcionamiento del reformador que comprenden los valores obtenidos del caudal de alimentación, temperatura de alimentación, presión de alimentación, temperatura de entrada del gas de combustión, y actividad catalítica.

La temperatura de formación de carbono se calcula usando un modelo de formación de carbono.

- 15 Se calcula en el Ejemplo 6 que la menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared del tubo es 65°C (117°F). La menor diferencia entre la temperatura de formación de carbono y la temperatura de la pared de tubo es mayor que la diferencia de temperatura objetivo (establecida como 54°C en el Ejemplo 1).

Dado que la diferencia de temperatura objetivo es menor que la diferencia de temperatura más baja calculada, se puede disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

- 20 Disminuir la relación de vapor de agua a carbono puede mejorar la eficiencia de energía del procedimiento de reformado.

Ejemplo 7 – Uso de una gráfica para determinar si aumentar o disminuir S/C

- 25 La velocidad de producción de hidrógeno es un parámetro independiente de la composición que afecta a la formación de carbono. Se puede usar un modelo de reformador y un modelo de formación de carbono junto con el diseño de condiciones de funcionamiento para generar un gráfico como la Figura 4 que muestra una relación entre la producción de hidrógeno y la relación normalizada de vapor de agua a carbono que satisface un margen seguro de funcionamiento para la formación de carbono. La curva tiene una pendiente positiva por las razones dadas en el Ejemplo 2.

En este ejemplo, la velocidad de producción de hidrógeno es 76% y la relación S/C normalizada es 1.0.

- 30 Se obtiene la velocidad de producción de hidrógeno. El punto de funcionamiento se muestra en la Figura 4 y se ve que está por encima de la curva lo que significa que se puede disminuir la relación de vapor de agua a carbono.

Disminuir la relación de vapor de agua a carbono puede mejorar la eficiencia de energía del procedimiento de reformado.

- 35 Aunque la presente invención se ha descrito como realizaciones o ejemplos específicos, no está limitada a ellos, sino que se puede cambiar o modificar de cualquier otra forma sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de hacer funcionar un reformador catalítico de vapor de agua-hidrocarburo, teniendo el reformador una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador de reformado para hacer reaccionar vapor de agua y uno o más hidrocarburos en presencia del catalizador de reformado en una reacción de reformado, en el que el vapor de agua se introduce con una relación molar de vapor de agua a carbono, comprendiendo el método:
- 5 obtener un valor para cada una de una o más propiedades independientes de la composición de una o más corrientes del procedimiento, la una o más propiedades independientes de la composición seleccionadas de propiedades que afectan a la formación de carbono sobre el catalizador de reformado;
- 10 determinar por lo menos por uno de un cálculo, una tabla de consulta, una base de datos, y un gráfico si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono usando por lo menos el valor de la una o más propiedades independientes de la composición y dependiendo de un criterio de formación de carbono en el que el criterio de formación de carbono es un criterio en términos cuantitativos que define la propensión del uno o más hidrocarburos en los tubos del reformador a formar carbono sobre el catalizador de reformado en los tubos del reformador; y
- 15 aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a hidrocarburo según la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la una o más corrientes del procedimiento se selecciona de una corriente de entrada al reformador, una corriente de salida del reformador, una corriente de entrada a un prereformador, y una corriente de salida del prereformador; en el que la corriente de salida del prereformador alimenta al reformador, y en el que la una o más propiedades independientes de la composición se seleccionan de temperatura, presión y caudal total.
- 20
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende adicionalmente:
- obtener un valor para cada una de una o más propiedades dependientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento, la una o más propiedades dependientes de la composición seleccionadas de propiedades que afectan a la formación de carbono sobre el catalizador de reformado;
- 25 en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende adicionalmente del valor de la una o más propiedades dependientes de la composición.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende adicionalmente:
- obtener la composición de la una o más corrientes del procedimiento;
- 30 en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende adicionalmente de la composición de la una o más corrientes del procedimiento.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende adicionalmente:
- obtener un valor para la actividad del catalizador de reformado;
- 35 en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende adicionalmente del valor de la actividad del catalizador de reformado.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye un caudal de una alimentación que contiene hidrocarburo al reformador para la reacción de reformado y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende del valor del caudal de la alimentación que contiene hidrocarburo al reformador.
- 40
7. El método de la reivindicación 6, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye adicionalmente un caudal de otra alimentación que contiene hidrocarburo al reformador y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende del valor del caudal de la otra alimentación que contiene hidrocarburo al reformador, en el que la otra alimentación que contiene hidrocarburo es una corriente de reciclado que comprende efluente del reformador.
- 45
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que:
- la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye una temperatura de una alimentación que contiene hidrocarburo al reformador para la reacción de reformado y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende del valor de la temperatura de la alimentación que contiene hidrocarburo al reformador, y/o
- 50

la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye una presión de una alimentación que contiene hidrocarburo al reformador para la reacción de reformado y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende del valor de la presión de la alimentación que contiene hidrocarburo al reformador.

5 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la una o más propiedades independientes de la composición de la una o más corrientes del procedimiento incluye un caudal de una corriente de combustible al reformador para el calentamiento por combustión y en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono depende del valor del caudal de la corriente de combustible al reformador.

10 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende:

15 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador, o calcular una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición;

calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición;

20 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende:

25 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador o calcular una temperatura, T , en una o más de las posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición;

30 calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición;

35 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende:

40 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador o calcular una temperatura, T , en una o más de las posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y de la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento;

45 calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y de la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento;

50 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y

comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende:
- 5 medir una temperatura, T , en una o más posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador o calcular una temperatura, T , en una o más de las posiciones longitudinales en un tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado;
- calcular una temperatura de formación de carbono, T_c , en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador de la pluralidad de tubos del reformador a partir de por lo menos el valor obtenido de la una o más propiedades independientes de la composición y del valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado;
- 10 calcular una diferencia de temperatura, ΔT , en la que $\Delta T = T_c - T$ en la una o más posiciones longitudinales en el tubo del reformador; y
- comparar la diferencia de temperatura, ΔT , con una diferencia de temperatura objetivo como criterio de formación de carbono para determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono.
14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación molar de vapor de agua a carbono con una relación molar de vapor de agua a carbono de referencia, la relación molar de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación molar de vapor de agua a carbono de referencia del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de la una o más propiedades independientes de la composición.
15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación molar de vapor de agua a carbono con una relación molar de vapor de agua a carbono de referencia, la relación molar de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación molar de vapor de agua a carbono de referencia del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de la una o más propiedades independientes de la composición y al valor obtenido de la una o más propiedades dependientes de la composición.
16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación molar de vapor de agua a carbono con una relación molar de vapor de agua a carbono de referencia, la relación molar de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación molar de vapor de agua a carbono de referencia a partir del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de la una o más propiedades independientes de la composición y a la composición obtenida de la una o más corrientes del procedimiento.
17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que la etapa de determinar si aumentar o disminuir la relación molar de vapor de agua a carbono comprende comparar la relación molar de vapor de agua a carbono con una relación molar de vapor de agua a carbono de referencia, la relación molar de vapor de agua a carbono de referencia determinada a partir de un gráfico y/o una tabla de consulta creada a partir del criterio de formación de carbono, correspondiendo la relación molar de referencia de vapor de agua a carbono a partir del gráfico y/o la tabla de consulta al valor obtenido para cada una de las propiedades independientes de la composición y al valor obtenido para la actividad del catalizador de reformado.

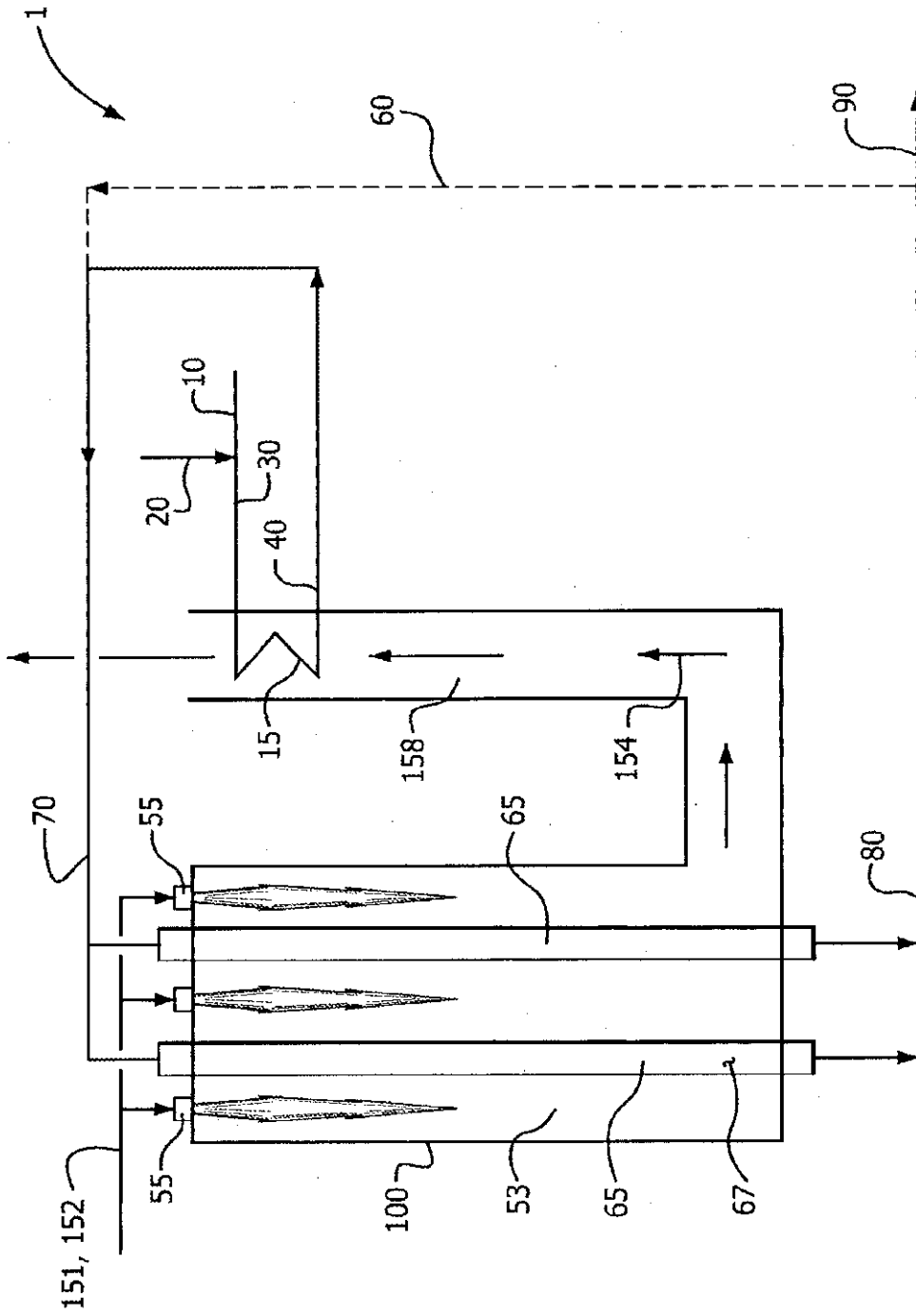


FIG. 1

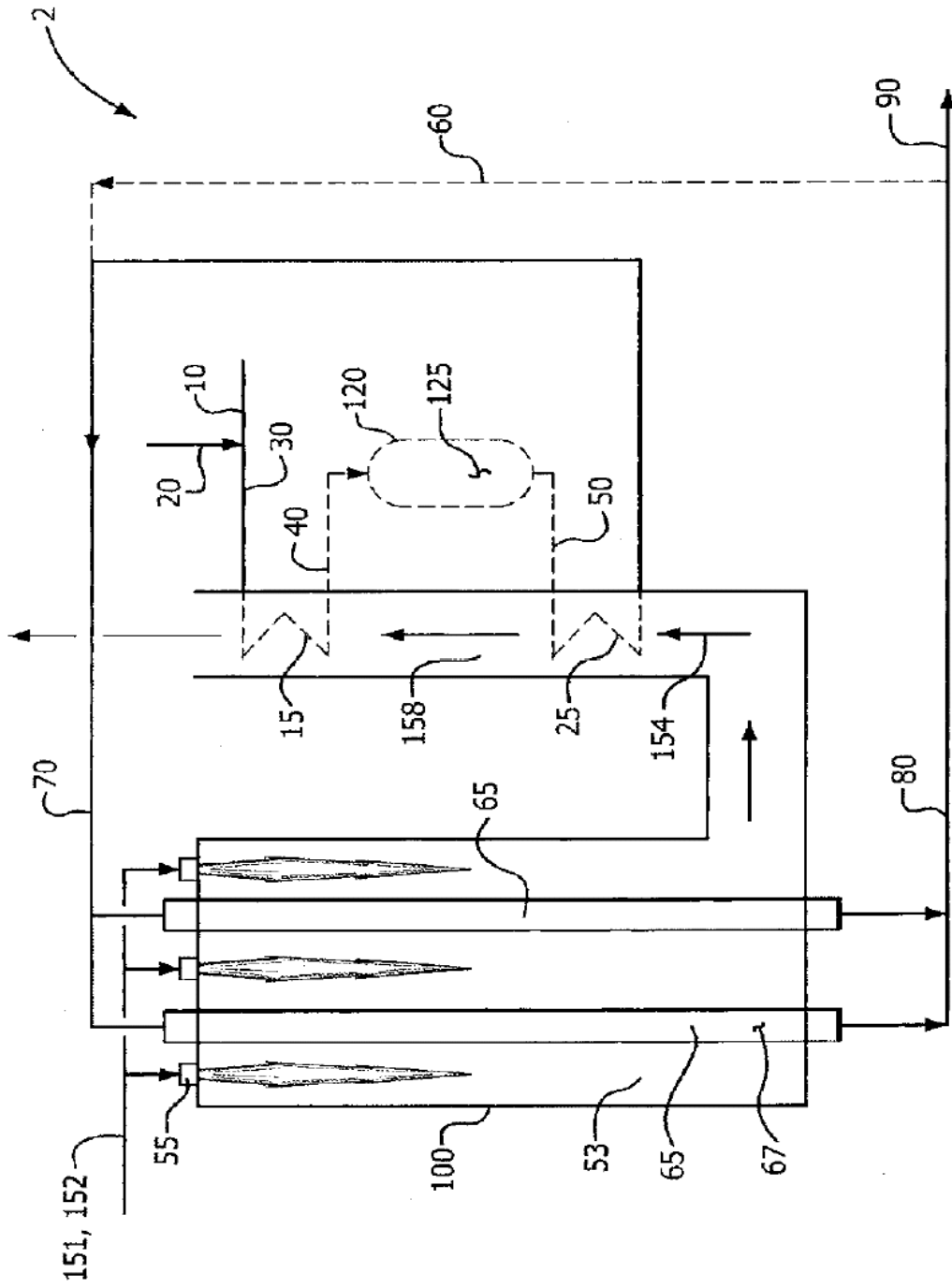


FIG. 2

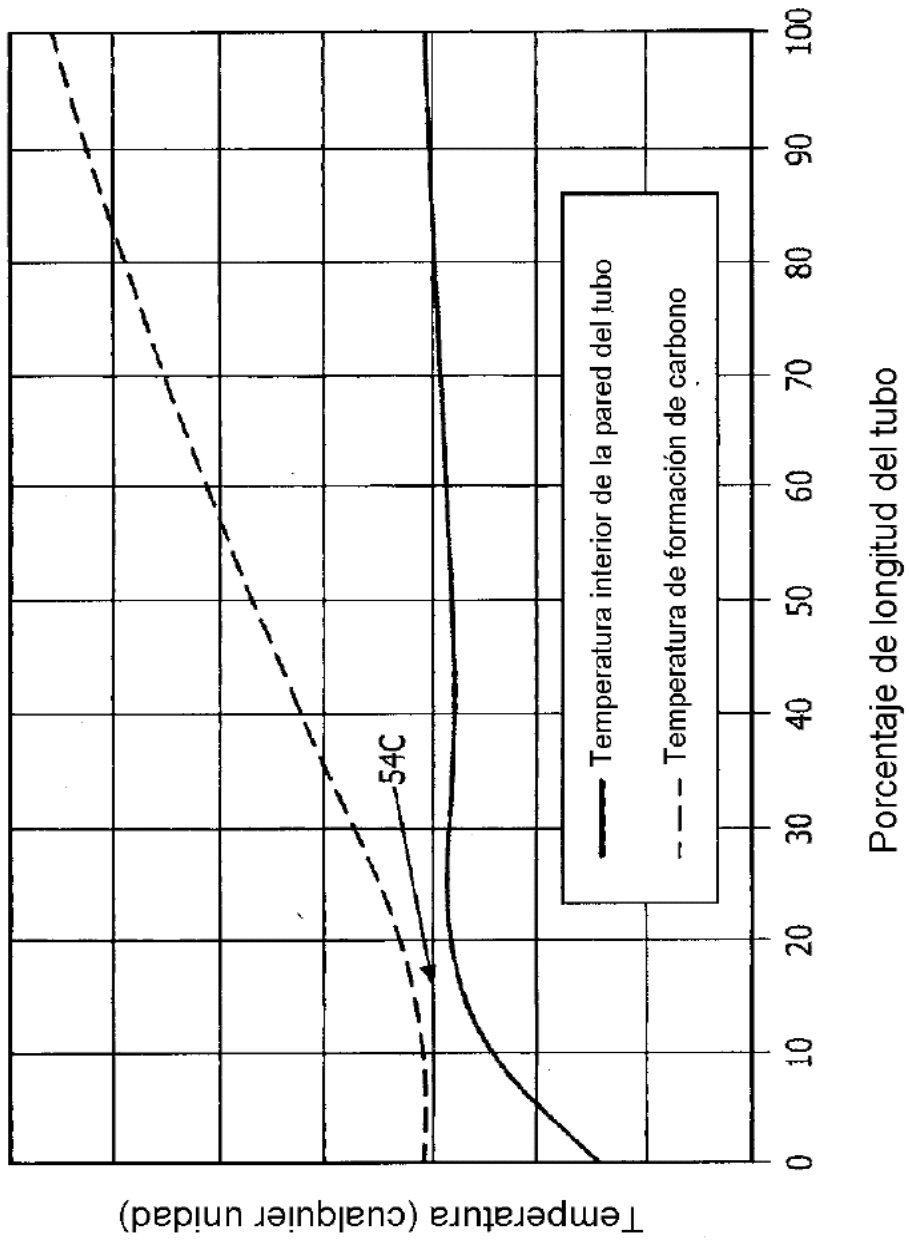
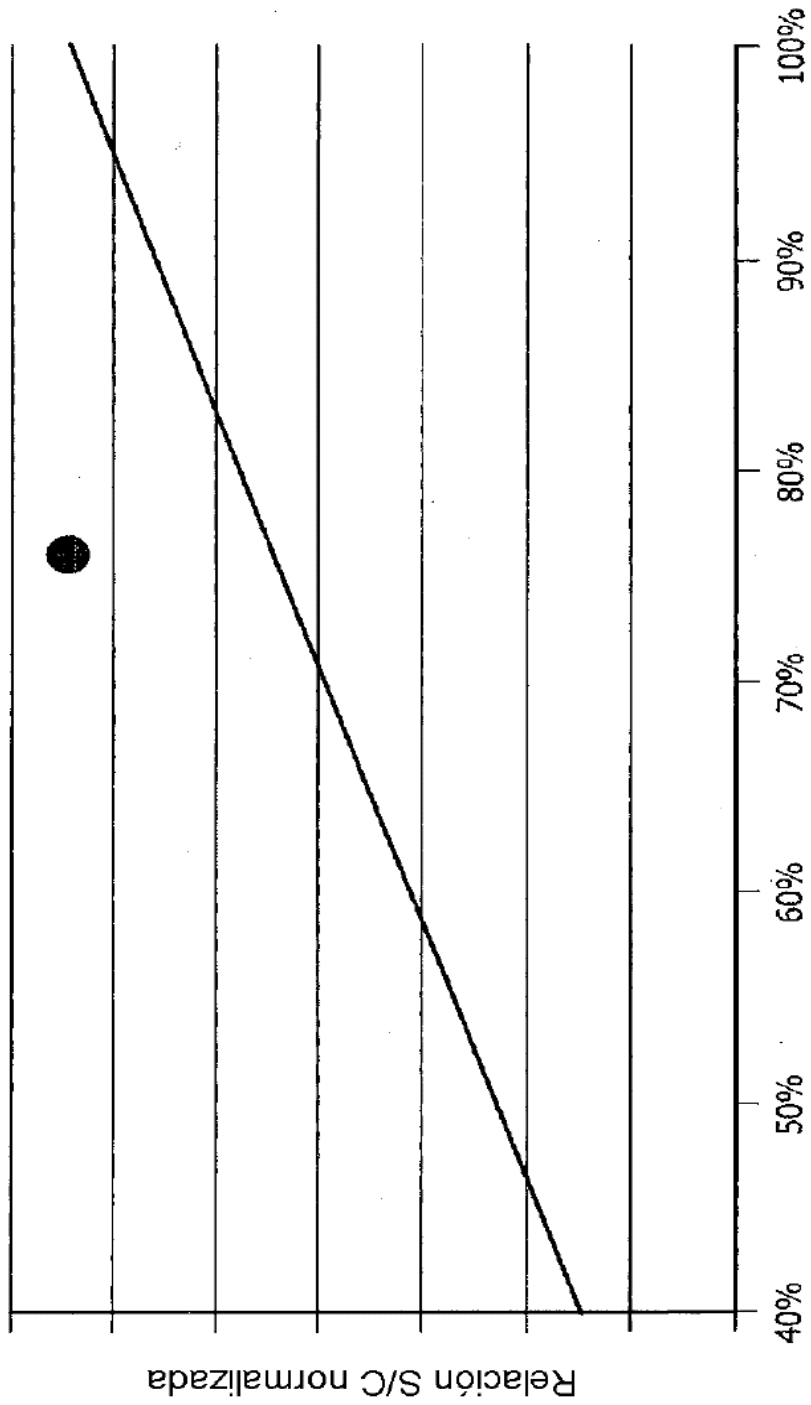


FIG. 3



Producción relativa de hidrógeno

FIG. 4