

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 603**

51 Int. Cl.:

**B01J 8/00** (2006.01)

**B01J 8/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2013 PCT/FR2013/052244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060672**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2013 E 13782757 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2908935**

54 Título: **Procedimiento que usa un sistema neumático de carga densa de catalizador en tubos de bayoneta para reactor intercambiador de reformado con vapor que recurre a un tubo auxiliar para la introducción de partículas sólidas**

30 Prioridad:

**17.10.2012 FR 1202773**

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

**22.12.2017**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)  
1 & 4 avenue de Bois-Préau  
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**SANZ, ELENA;  
BEAUMONT, ROBERT y  
BOYER, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 647 603 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

Procedimiento que usa un sistema neumático de carga densa de catalizador en tubos de bayoneta para reactor intercambiador de reformado con vapor que recurre a un tubo auxiliar para la introducción de partículas sólidas

5

Campo de la invención

La presente invención se sitúa en el campo de la carga de tubos catalíticos usados en reactores tubulares que implementan reacciones altamente endotérmicas o altamente exotérmicas. La presente invención está adaptada, por tanto, al reactor de reformado con vapor de gas natural o de diversas fracciones hidrocarbonadas con vistas a la producción de la mezcla  $\text{CO}+\text{H}_2$  denominada gas de síntesis.

10

Se pueden distinguir dos grandes familias de reactores de reformado con vapor.

15

Los reactores en los que el calor lo aporta un conjunto de quemadores situados en el interior del reactor y aquellos en los que el calor lo aporta un fluido caloportador, generalmente los humos de combustión, teniendo lugar dicha combustión en el exterior del propio reactor de reformado con vapor.

20

Ciertos reactores de este último tipo que en lo sucesivo se denominan reactor intercambiador, recurren a tubos simples. Otros recurren a tubos concéntricos dobles igualmente denominados tubos de bayoneta. Un tubo de bayoneta puede definirse como un tubo interior rodeado por un tubo exterior coaxial al tubo interno, estando generalmente el espacio anular comprendido entre el tubo interior y el tubo exterior lleno de catalizador. En lo que sigue de este texto se hablará de espacio anular o de zona catalítica para designar dicho espacio anular definido por los tubos de bayoneta.

25

En el marco de la presente invención, el gas natural o de manera más general la carga hidrocarbonada, se introduce por la zona anular según un flujo de arriba hacia abajo, y los efluentes reaccionales se recolectan en la parte central del tubo interno según un flujo de abajo hacia arriba.

30

La reacción de reformado con vapor del gas natural para la producción de hidrógeno, es muy endotérmica y, por tanto, tiene lugar en hornos o reactores-intercambiadores en el sentido anteriormente definido.

35

La reacción tiene lugar a temperaturas muy elevadas, habitualmente a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y bajo presión, habitualmente de 2 a 3 MPa (20 a 30 bares). En estas condiciones, solo una implementación de la reacción en el interior de tubos puede considerarse en condiciones económicamente viables debido a la resistencia mecánica de los materiales.

40

Los reactores intercambiadores catalíticos están constituidos, por tanto, por una multitud de tubos, habitualmente del orden de 200 a 350 tubos para unidades que producen  $100.000\text{ Nm}^3/\text{h}$  de hidrógeno, estando este conjunto de tubos contenidos en una calandra que recibe el fluido caliente que permite aportar las calorías necesarias para la reacción de reformado con vapor.

45

Este fluido caliente o fluido caloportador está constituido generalmente por los humos de una combustión que tiene lugar en el exterior del reactor intercambiador.

50

Por tanto, el catalizador debe instalarse en todos los tubos de reformado con vapor de manera regular de un tubo al otro, con el fin de tener una pérdida de carga idéntica de un tubo a otro.

Esta condición es muy importante para garantizar una buena distribución de los reactivos por el conjunto de los tubos catalíticos y evitar, por ejemplo, que un tubo se alimente menos, lo que podría conllevar un sobrecalentamiento considerable del material que forma el tubo, reduciendo este sobrecalentamiento tanto más la vida útil del tubo.

55

Asimismo, es importante que ningún espacio vacío, es decir sin catalizador o empobrecido en catalizador, subsista en un tubo, porque de nuevo el tubo podría sobrecalentarse localmente, a falta de reacción catalítica en el interior. Además, cualquier heterogeneidad en la distribución del catalizador en la zona reaccional puede traducirse en un flujo desequilibrado del o de los fluidos reaccionales.

60

El dispositivo según la presente invención contempla, por tanto, una carga a la vez densa y homogénea entre cada uno de los tubos de bayoneta que forman parte del reactor intercambiador.

Examen de la técnica anterior

Nos limitaremos en este examen al dispositivo de carga de tipo neumático.

65

La patente FR 2950822 de la solicitante describe una solución para la carga de los tubos de bayoneta con 3 tubos de carga, con frenos mecánicos o frenado neumático. Este método de carga permite una carga densa y uniforme de

los tubos bayoneta. Al tratarse de un método "grano a grano", resulta demasiado lento y poco adaptado para su implementación a escala de un reactor industrial que incluya varias centenas de tubos.

5 La patente EP1374985 describe un sistema de carga con tubo amovible para la introducción de un flujo de aire a contracorriente que frena la caída de las partículas. Este sistema se aplica a tubos clásicos de reformado con vapor de gas natural, pero no toma en cuenta las peculiaridades de los tubos de bayoneta.

10 Ninguno de los documentos encontrados se refiere a una aplicación para tubos de bayoneta con carga de una zona anular.

15 El dispositivo objeto de la presente invención puede definirse, por tanto, como un dispositivo neumático de carga densa de catalizador en la zona anular de los tubos de bayoneta con los que está equipado un reactor intercambiador de reformado con vapor, permitiendo el dispositivo una carga homogénea en cuanto a densidad en cada uno de los tubos del reactor intercambiador respetando un límite de tiempo compatible con los imperativos de un inicio industrial.

20 Además, en cierto número de casos, el dispositivo según la invención debe poder adaptarse a variaciones de diámetro interior del tubo externo (6), impuestas por las limitaciones mecánicas y térmicas que evolucionan a lo largo del tubo, por tanto, a un cambio de dimensiones de la zona anular. Ningún dispositivo de la técnica anterior toma en cuenta este límite suplementario.

#### Breve descripción de las figuras

25 La figura 1 representa el dispositivo usado en el método según la invención en el que se muestra el tubo auxiliar rígido (7) por tramos lo que permite introducir las partículas sólidas en la zona anular (4), así como el sistema de arrollamiento de este último.

#### Breve descripción de la invención

30 La presente invención puede definirse como un método que usa un dispositivo neumático de llenado denso del catalizador en un reactor intercambiador de reformado con vapor que consiste en una pluralidad de tubos de bayoneta contenidos en una calandra, incluyendo cada tubo de bayoneta una zona anular al menos parcialmente llena de catalizador. Dicho catalizador está constituido por partículas sólidas que ocupan al menos en parte el espacio anular (4) comprendido entre un tubo interno (5) y un tubo externo (6), constituyendo el conjunto de estos dos tubos el tubo de bayoneta, estando la anchura de dicho espacio anular comprendida entre 30 mm y 80 mm, y estando su altura comprendida entre 10 y 20 metros.

35 Las partículas de catalizador generalmente tienen forma de cilindros con una altura de aproximadamente 10 mm a 20 mm y un diámetro de aproximadamente 5 mm a 20 mm.

40 El dispositivo según la presente invención consiste en su versión de base en:

- 45 - un tubo auxiliar rígido (7) dividido en varios tramos, que penetra en el interior de la zona anular (4) y se mantiene a una distancia de la superficie del lecho en formación comprendida entre 50 mm y 150 mm, introduciéndose dicho tubo que lleva las partículas sólidas en la zona anular (4) a contracorriente de un caudal de gas de desaceleración por el tubo interno (5),
- siendo dicho tubo auxiliar rígido (7) desmontable en tramos de longitud comprendida entre 50 cm y 200 cm y estando las partículas de catalizador contenidas en
- 50 - una tolva central (1) que permite suministrar las partículas en una cinta transportadora o un pasillo vibratorio (2) que alimenta el tubo auxiliar (7), por medio
- de un embudo (3), por el que fluyen las partículas al interior del tubo auxiliar (7).

55 En función de los caudales de partículas sólidas que hay que cargar, se pueden usar dos o tres tubos rígidos (7) idénticos y que funcionan en paralelo. En lo que sigue del texto cuando se habla del tubo auxiliar rígido (7), se debe entender, por tanto, del o de los tubos auxiliares rígidos (7).

Este grupo de tubos rígidos (7) que trabajan en paralelo puede estar alimentado por una tolva única.

60 La presente invención consiste pues en un método de carga del catalizador que recurre al dispositivo descrito anteriormente, método que puede describirse por la sucesión de las siguientes etapas:

- 65 - el tubo auxiliar rígido (7) se desmonta inicialmente en tramos y se encuentra en el exterior del tubo de bayoneta, estando la tolva (1) llena de sólido,
- el tubo auxiliar rígido (7) se introduce progresivamente en la zona anular (4) por su parte superior añadiendo tramos hasta que su extremo inferior se sitúe a una distancia comprendida entre 50 cm y 100 cm con respecto al fondo del tubo.

- se introduce un caudal de gas constante por el tubo central (5), pasa por el espacio anular y sube por el interior del tubo auxiliar, siendo el caudal de gas tal que genera una velocidad en el interior del tubo auxiliar comprendida entre 8 m/s y 14 m/s,
- 5 - la cinta transportadora o el pasillo vibratorio (2) se pone en marcha para proporcionar un caudal de sólido comprendido entre 150 kg/h y 500 kg/h y, preferentemente, entre 250 kg/h et 500 kg/h, caudal sólido que se introduce en el tubo auxiliar (4) por medio del embudo (3),
- los granos de sólido se ralentizan en el interior del tubo auxiliar y caen sobre la superficie del lecho en formación que llena la zona anular (4),
- 10 - a medida que se llena la zona anular (4), el tubo auxiliar rígido (7) se sube de la zona anular (4) mediante la retirada de tramos, para respetar una distancia constante con respecto a la superficie del lecho que se constituye progresivamente, estando dicha distancia siempre comprendida entre 50 cm y 150 cm,
- el tubo auxiliar rígido (7) se retira con una velocidad equivalente a la velocidad de carga del tubo comprendido entre 0,1 m/min y 0,4 m/min y, preferentemente, comprendida entre 0,2 metro/min y 0,4 metro/min.
- 15 - una vez cargado el tubo de bayoneta y retirado el sistema de carga, el sistema de carga se desplaza para la carga del siguiente tubo.

20 Cuando se usa un grupo de tubos rígidos (7), que funcionan en paralelo, es el grupo de tubos (7) el que se desplaza para alimentar a otro grupo de tubos de bayoneta. Generalmente el gas usado para la implementación del método según la invención, es aire o nitrógeno.

#### Descripción detallada de la invención

25 La presente invención puede definirse como un método para la carga densa de un catalizador en el espacio anular (4) de tubos de bayoneta, teniendo cada tubo una altura comprendida entre 10 m y 20 m, un diámetro del tubo externo (6) comprendido entre 250 mm y 150 mm y un diámetro externo del tubo interno (5) comprendido entre 10 y 40 mm.

30 El espacio anular (4) que contiene el catalizador tiene, por tanto, una anchura característica de aproximadamente 50 mm. En la práctica, según los casos, la anchura característica del espacio anular (4) podrá variar entre 80 mm y 30 mm.

Además, en ciertos casos, el tubo externo (6) tiene un diámetro decreciente de arriba hacia abajo por tramos, lo que significa que la anchura característica del espacio anular (4) disminuye igualmente yendo de arriba hacia abajo.

35 El dispositivo según la invención permite una adaptación muy fácil a estas variaciones de anchura característica, conservando al mismo tiempo sus rendimientos sobre el conjunto de los tramos.

Los granos de catalizador generalmente tienen forma de cilindros de aproximadamente 10 mm a 20 mm de altura y 5 mm a 20 mm de diámetro.

40 Uno de los mayores problemas planteados por su carga en tubos de más de 10 metros de longitud es el riesgo de rotura de estos granos si se dejan caer simplemente en caída libre sin ninguna precaución, lo que es una de las soluciones de la técnica anterior para realizar una carga densa. Se admite generalmente que el riesgo de rotura de los granos es notable a partir de una altura de caída de 1 metro.

45 Otros problemas están relacionados con la propia geometría del espacio catalítico anular, que prohíbe el paso de los sistemas de carga clásicos.

50 En un caso frecuente en el contexto de la presente invención, cabe tomar en cuenta el tubo interno (5) que atraviesa el tubo externo (6) por la parte superior de la zona anular (4) para permitir una salida totalmente despejada de los efluentes reaccionales.

55 Por último, como se indica en la técnica anterior, el riesgo de formación de bóveda se acentúa cuando la ratio entre el diámetro del tubo y la dimensión principal de las partículas es inferior a 8, lo que a menudo es el caso en el contexto de la presente invención, ya que la anchura habitual del espacio anular (50 mm) equivale a aproximadamente 4 veces el diámetro característica de las partículas de catalizador.

60 Un gran límite que debe respetar igualmente el dispositivo de carga es que al hacerse la carga tubo por tubo, debe ser lo suficiente rápido para una implementación industrial, porque un reactor de reformado con vapor que contempla una producción de aproximadamente 100.000 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> cuenta aproximadamente de 200 a 350 tubos de bayoneta.

65 La presente invención describe un sistema de carga de un tubo de bayoneta por medio de un flujo de gas, generalmente aire, a contracorriente de la caída de las partículas, lo que desacelera, por tanto, la caída de dichas partículas evitando de este modo su rotura y permite una carga homogénea y sin bloqueos.

La velocidad terminal de caída de los granos considerados es de aproximadamente 14 m/s. Para evitar la rotura de los granos, las partículas deben caer con una velocidad inferior a 3 m/s y preferentemente inferior a 2 m/s.

5 La velocidad de gas a contracorriente de la caída de las partículas debe estar comprendida entre 11 m/s y 13 m/s para obtener una caída desacelerada de las partículas. La obtención de una velocidad de este tipo en todo el espacio anular (4) necesitaría un caudal de gas muy considerable. La introducción de un caudal de este tipo por el tubo interno (5) de diámetro habitualmente comprendido entre 30 mm y 50 mm puede generar velocidades muy altas en el interior de este tubo, que pueden llegar incluso a un flujo sónico.

10 En la presente invención, el caudal de gas necesario para la desaceleración conveniente de las partículas se introduce integralmente por el tubo interno (5), pero las partículas sónicas se llevan a la zona anular (4) por medio de un tubo auxiliar rígido (7), cuyo diámetro varía entre 0,5 y 0,9 veces la anchura del espacio anular (4) y más concretamente desde el más pequeño de los espacios anulares (4) en el caso de un tubo con cambio de diámetro interno del tubo externo (6). Este tubo auxiliar rígido (7) está dividido en varios tramos para permitir su descenso al fondo de la zona anular (4) al inicio de la carga y luego su retirada progresiva a medida que se carga dicha zona anular (4). El flujo de gas en el interior del tubo interno (5) es tal que

- por una parte, genera una velocidad en el tubo auxiliar rígido (7) que está comprendida entre 8 m/s y 14 m/s y, preferentemente, entre 11 m/s y 13 m/s.
- 20 - por otra parte, genera en la zona anular (4) una velocidad ascendente inferior a la velocidad mínima de fluidificación de las partículas sólidas, comprendida entre 3 m/s y 4 m/s, con el fin de mantener el lecho de partículas en formación en el estado de lecho fijo, pero llevarse las partículas finas que habrían podido generarse durante la carga.

25 La carga se hace a granel por la abertura superior del o de los tubos auxiliares (7), por medio de una tolva de carga (1) y de un pasillo vibratorio o cinta transportadora (2).

Entre el pasillo vibratorio (2) y el tubo auxiliar rígido (7) se usa un acoplamiento flexible (3) para canalizar las partículas de catalizador impidiendo al mismo tiempo la transmisión de las vibraciones al tubo auxiliar rígido.

30 El flujo de gas a la salida del tubo auxiliar rígido (7), cargado con partículas finas, pasa a través de un filtro (9) que permite la retención del polvo y la expulsión de un gas limpio (12). Un sistema de estanqueidad (8) asegura el paso del gas solo a través del sistema de carga de sólidos y de filtración (9).

35 Las variaciones de sección de la zona anular (4) ya no tienen influencia sobre el caudal de aire que hay que introducir por el tubo interno (5) que permanece constante a lo largo de la carga, lo que hace que el presente dispositivo esté particularmente bien adaptado para las geometrías de tubos con variación de dimensiones de la zona anular (4).

#### 40 Ejemplo según la invención

Se han realizado unos ensayos de carga con el dispositivo neumático usado en el método según la invención en una columna experimental de 1 m de altura, constituida por un tubo interno (5) con un diámetro externo de 42 mm y un diámetro interno de 32,2 mm y por un tubo externo (6) con un diámetro interno de 128,1 mm.

45 Las partículas de sólido que hay que cargar tienen forma de pequeños cilindros de 1,5 cm de altura y 0,8 cm de diámetro.

50 El tubo de carga auxiliar (7) tiene una longitud total de 6,2 m y un diámetro de 5 cm. La distancia entre el extremo inferior del tubo auxiliar rígido (7) y la superficie del lecho en formación se mantiene igual a 50 cm durante la carga.

Un caudal de aire de 76,3 m<sup>3</sup>/h se introduce por el tubo interno de la bayoneta, lo que genera una velocidad de carga en el interior del tubo auxiliar rígido (7) de 10,8 m/s.

55 La velocidad en el interior del tubo interno (5) de la bayoneta es de 26 m/s.

La velocidad ascendente a través del lecho de partículas sólidas es de 2 m/s, por tanto, inferior a la velocidad mínima de fluidificación.

60 El dispositivo neumático se eleva en continuo a una velocidad de 0,2 m/min.

Una vez cargado el lecho, la medida de  $\Delta P$  se hace con un caudal de aire de 130 Nm<sup>3</sup>/h.

Después de la descarga, las partículas rotas se aíslan del lote. La tasa de rotura es muy baja, del orden de 0,7 %.

65 Los resultados de la carga se muestran en la siguiente tabla 1.

## ES 2 647 603 T3

La carga obtenida con este sistema es muy satisfactoria, con una muy buena reproducibilidad en términos de pérdida de carga (diferencias con una media de aproximadamente  $\pm 3\%$ ).

5 El tiempo de carga es de entre 5 y 6 minutos/metro, lo que corresponde a un tiempo de llenado de aproximadamente 66 minutos para un tubo de 12 cm (para un caudal de sólido de aproximadamente 180 kg/h).

La densidad de carga es de aproximadamente  $970 \text{ kg/m}^3$ , bastante reproducible en todas las cargas.

10 Tabla 1: resultados de las cargas con sistema neumático con tubo auxiliar de carga en una maqueta de 1 m.

Tiempo de carga (min)	Altura de sólido (cm)	Densidad de carga ( $\text{kg/m}^3$ )	Pérdida de carga (mm H <sub>2</sub> O)	Desviación de la media	Tasa de rotura
5'00"	98	968	260	0,5 %	0,76%
5'42"	97	978	266	2,8%	0,78%
6'	98	968	250	-3,3%	0,69%
Media de pérdida de carga			258,6		

## REIVINDICACIONES

1. Método de carga de partículas de catalizador en un reactor intercambiador de reformado con vapor que consiste en una pluralidad de tubos de bayoneta contenidos en una calandra, estando el catalizador constituido por partículas que ocupan al menos en parte el espacio anular (4) comprendido entre un tubo interno (5) y un tubo externo (6), constituyendo el conjunto de estos dos tubos un tubo de bayoneta, estando la anchura de dicho espacio anular comprendida entre 30 mm y 80 mm, y estando su altura comprendida entre 10 y 20 metros, teniendo dichas partículas de catalizador forma de cilindros con una altura de aproximadamente 10 mm a 20 mm y un diámetro de aproximadamente 5 mm a 20 mm, usando dicho método de carga un dispositivo de llenado denso del catalizador que consiste en:

- al menos un tubo auxiliar rígido (7) que penetra en el interior de la zona anular (4) y se mantiene a una distancia de la superficie del lecho en formación comprendida entre 50 y 150 mm, con un diámetro que varía entre 0,5 y 0,9 veces la anchura del espacio anular (4), permitiendo dicho tubo auxiliar rígido (7) introducir las partículas sólidas que hay que cargar en la zona anular (4) y siendo atravesado a contracorriente por un caudal de gas introducido por el tubo interno (5),
- estando dicho tubo auxiliar (7) dividido en varios tramos de longitud comprendida entre 50 cm y 200 cm, que se colocan punta con punta al inicio de la carga, luego se retiran progresivamente a medida que se forma el lecho de partículas para mantener la distancia deseada con respecto a la superficie del lecho y estando las partículas de catalizador contenidas en:

- una tolva central (1) que permite suministrar las partículas en un pasillo vibratorio o una cinta transportadora (2) que alimenta el tubo auxiliar rígido (7), por medio:

- de un embudo (3), por el que fluyen las partículas al interior del espacio anular (4),

y estando dicho método de carga densa caracterizado por la sucesión de las siguientes etapas:

- el tubo auxiliar rígido (7) se desmonta inicialmente en tramos y se encuentra en el exterior del tubo de bayoneta, estando la tolva (1) llena de sólido,
- el tubo auxiliar rígido (7) se introduce progresivamente en la zona anular (4) colocando punta con punta el número de tramos necesarios hasta que su extremo inferior se sitúe a una distancia comprendida entre 50 cm y 100 cm con respecto al fondo de la zona anular (4).
- se introduce el caudal de gas adecuado integralmente por el tubo interno (5),
- la cinta transportadora o el pasillo vibratorio (2) se pone en marcha para proporcionar un caudal de partículas sólidas comprendido entre 150 kg/h y 500 kg/h y, preferentemente, entre 250 kg/h y 500 kg/h, introduciéndose dichas partículas sónicas en la zona anular (4) por medio de un tubo auxiliar rígido (7),
- a medida que se llena la zona anular (4), el tubo auxiliar rígido (7) se sube de la zona anular (4) mediante la retirada de tramos con la ayuda del arrollador externo (10), para respetar una distancia constante con respecto a la superficie del lecho que se constituye progresivamente, estando dicha distancia siempre comprendida entre 50 cm y 100 cm,
- el tubo auxiliar rígido (7) se retira con una velocidad equivalente a la velocidad de carga del tubo comprendido entre 0,1 m/min y 0,4 m/min y preferentemente comprendida entre 0,2 y 0,4 m/min.
- una vez cargado el tubo de bayoneta y retirado el sistema de carga, el tubo auxiliar rígido (7) se desplaza para la carga del siguiente tubo.

2. Método de carga del catalizador según la reivindicación 1, en el que el gas usado es aire o nitrógeno.

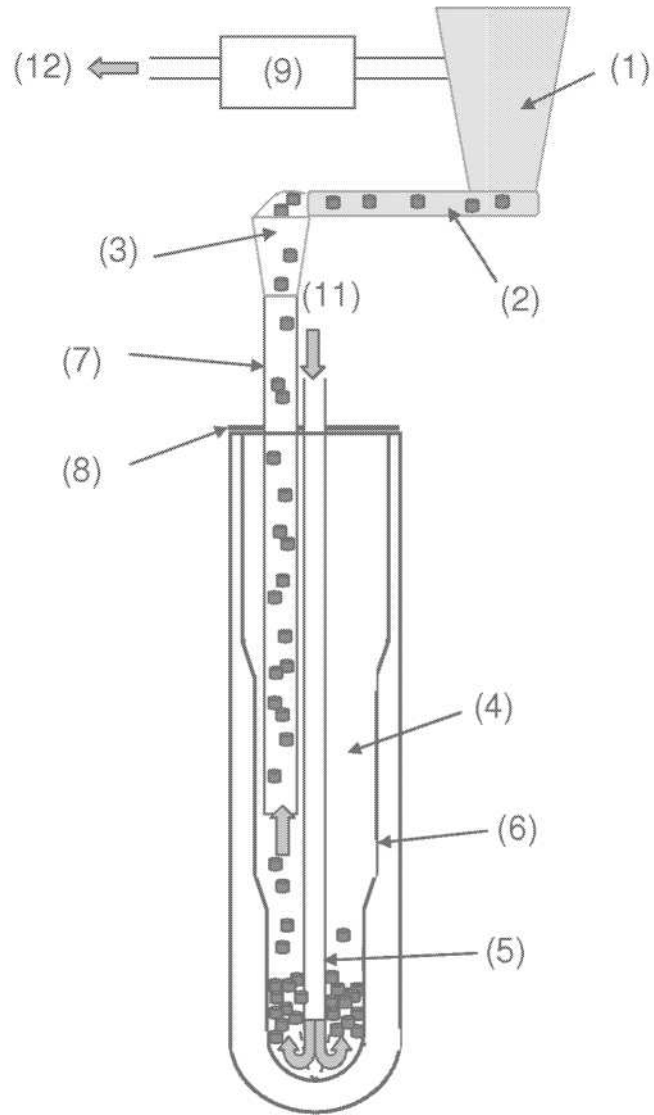


Fig 1