

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 754**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/38** (2006.01)

**B01J 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2014 PCT/EP2014/057626**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014 E 14718558 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2989048**

54 Título: **Método para prerreformar hidrocarburos**

30 Prioridad:

**25.04.2013 DE 102013104201**

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

**12.02.2019**

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS  
GEORGES CLAUDE (100.0%)  
75 quai d'Orsay  
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**WOLF, ULRICH;  
HACKEL, PHILIPP MARIUS y  
HÜBEL, MIRKO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 699 754 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 para prerreformar hidrocarburos

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a un método para prerreformar una corriente de alimentación de hidrocarburos, en particular gas natural, en un producto de prerreformado que contiene óxidos de carbono, hidrógeno e hidrocarburos, en donde la corriente de alimentación de hidrocarburos se introduce en un reactor de prerreformado de múltiples etapas, operado adiabáticamente diseñado como un reactor de eje añadiendo vapor de reformado, y en dicho reactor de prerreformado se convierte en un producto de prerreformado en condiciones de prerreformado. En comparación con los métodos de prerreformado conocidos de la técnica anterior, el método de acuerdo con la invención mejora la conversión de la corriente de alimentación de hidrocarburos y por lo tanto aumenta la eficiencia de un método de reformado integrado, que comprende el método de prerreformado de acuerdo con la invención, así como una etapa principal de reformado, que se opera por el método de craqueo a vapor (reformado por vapor) conocido por sí mismo.

15 La invención se refiere además a un reactor de prerreformado de múltiples etapas para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención, a una planta de prerreformado que comprende el mismo, y a una planta de reformado integrado que comprende dicha planta de prerreformado y un reactor de reformado principal.

**Técnica anterior**

20 Los hidrocarburos se pueden convertir catalíticamente con vapor para obtener gas de síntesis, es decir, mezclas de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO). Como se explica en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta edición, 1998 Electronic Release y 6ª edición 2003, palabra clave "Producción de gas.", este llamado reformado con vapor (reformado con vapor) es el método más frecuentemente utilizado para la producción de gas de síntesis, que posteriormente puede convertirse en otros productos químicos básicos importantes como el metanol o el amoníaco. Aunque es posible convertir diferentes hidrocarburos, como por ejemplo, la nafta, el gas licuado o los gases de refinería, predomina el reformado con vapor del gas natural que contiene metano.

25 El reformado con vapor del gas natural tiene lugar de manera fuertemente endotérmica. Por lo tanto, se lleva a cabo en un horno de reformado en el que numerosos tubos de reformado que contienen catalizador se disponen en paralelo, en los que tiene lugar la reacción de reformado con vapor. Las paredes exteriores del horno de reformado así como su techo y su parte inferior están revestidas o cubiertas con varias capas de material refractario que soporta temperaturas de hasta 1200 °C. La mayoría de los tubos de reformado se encienden por medio de quemadores, que se montan en la parte superior o en la parte inferior o en las paredes laterales del horno de reformado y encienden directamente el espacio entre los tubos de reformado. La transferencia de calor a los tubos de reformado se efectúa por radiación térmica y transferencia de calor por convección de los gases de combustión.

30 Después de precalentar mediante intercambiadores de calor o calentadores encendidos a aproximadamente 500 °C, la mezcla de hidrocarburo-vapor entra en los tubos de reformado después del calentamiento final a aproximadamente 500 a 800 °C y se convierte allí en el catalizador de reformado para obtener monóxido de carbono e hidrógeno. Los catalizadores de reformado basados en níquel son ampliamente utilizados. Mientras que los hidrocarburos superiores se convierten completamente en monóxido de carbono e hidrógeno, generalmente se realiza una conversión parcial en el caso del metano. La composición del gas producto se determina por el equilibrio de reacción; además del monóxido de carbono y el hidrógeno, el gas producto también contiene, por lo tanto, dióxido de carbono, metano no convertido y vapor.

40 Para la optimización de la energía y/o para materias primas con hidrocarburos superiores, se puede usar el llamado prerreformador después del precalentador para el precraqueo de la materia prima. En un calentador adicional, la materia prima precraqueada se calienta después a la temperatura de entrada deseada en el reformador principal, por ejemplo el reformador de vapor.

45 Principalmente, se entiende que la prerreforma es la aplicación de una etapa de reformado adiabático a baja temperatura, que se dispone aguas arriba de un reformador de vapor convencional operado con gas natural. El prerreformado convencional se puede definir como un proceso de reformado con vapor a temperaturas limitadas (notablemente por debajo de 700 °C). Conduce a un producto intermedio gaseoso cuyos constituyentes principales son el metano y el vapor. El producto intermedio contiene nada o solo pequeñas cantidades de hidrocarburos superiores. Este producto intermedio normalmente se trata después en un reformador de vapor denominado reformador principal.

50 En contraste con la reacción de reformado con vapor, el equilibrio de la reacción se establece a temperaturas mucho más bajas durante el prerreformado. La característica principal del prerreformado es la conversión irreversible y completa de los hidrocarburos superiores en la mezcla de alimentación para obtener metano y en parte componentes de gas de síntesis. Debido a la temperatura notablemente más baja en comparación con el reformado con vapor, el producto principal del prerreformado es el metano junto con el vapor no convertido. Los componentes restantes del gas son hidrógeno, dióxido de carbono, trazas de monóxido de carbono y componentes inertes que ya han estado presentes en la materia prima. Dependiendo de la materia prima, el prerreformado puede proceder de manera endotérmica o exotérmica. En general, la conversión de vapor de los hidrocarburos a monóxido de carbono e hidrógeno es

endotérmica. Pero como el prerreformado se realiza solo a temperaturas moderadas, los óxidos de carbono producidos después se convierten en parte para obtener metano, una reacción con exotermicidad considerable. Por esta razón, el prerreformado de nafta es un proceso exotérmico, mientras que el prerreformado de gas natural conduce a un curso generalmente endotérmico de la reacción de prerreformado.

- 5 Dado que el prerreformado es un proceso de reformado con vapor a bajas temperaturas, se requieren catalizadores especiales, para proporcionar velocidades de reacción suficientemente altas. En general, esto se logra por medio de catalizadores que tienen un alto contenido de níquel, por ejemplo 30 a 70% en peso.

10 De las diversas posibilidades de utilizar el proceso de prerreformado, actualmente se utiliza con mayor frecuencia el prerreformado de gas natural. La fuerza motriz para la aplicación de esta tecnología es el empeño general para lograr un método con economía mejorada. El prerreformador se monta aguas arriba de un reformador principal que incluye una pluralidad de tubos cargados de catalizador, para simplificar el funcionamiento del reformador principal. Dado que prácticamente todos los hidrocarburos superiores que están presentes en el gas natural utilizado como alimentación se convierten en metano y en constituyentes del gas de síntesis, el riesgo de formación de depósitos de coque en el reformador principal, que con respecto al funcionamiento del reformador principal representa un punto crítico particular, se reduce considerablemente. Esto permite la disminución de la relación de vapor/carbono (S/C) y el aumento de la carga de calor de los tubos de reformado, lo que conduce a un consumo de energía generalmente más bajo y a una reducción en el tamaño de los aparatos usados. Además, ya se produce una cantidad de hidrógeno en el prerreformador mediante la conversión de gas natural, y las trazas de venenos del catalizador que quedan en la mezcla de alimentación se adsorben o absorben en el catalizador de prerreformado. Esto lleva al hecho de que el catalizador de reformado presente en el reformador principal funciona en condiciones óptimas en particular en su entrada.

15 El prerreformado generalmente se opera en reactores de eje adiabático, que tienen una temperatura de entrada típica en los alrededores de 500 °C. Debido a la conversión endotérmica de los hidrocarburos, la temperatura en la salida del reactor de prerreformado suele ser típicamente inferior en 25 a 40 °C, dependiendo de la cantidad de hidrocarburos superiores en el gas natural. El producto gaseoso que abandona la etapa de prerreformado, se calienta en su mayoría aún más antes de introducirse en el reformador principal. Dado que la tecnología de reformado con vapor generalmente tiene un exceso de energía, que de lo contrario solo puede usarse para la producción de vapor de proceso o vapor de exportación, ésta es una posibilidad adicional para mejorar el balance energético total de la planta de reformado integrado. En el proceso de reformado con vapor convencional, la reintegración del calor del proceso disponible ya sea por recirculación de los gases de combustión del horno de reformado o por la recuperación del gas del producto se limita por el riesgo de craqueo, que ocurre cuando se calientan las mezclas de gas natural/vapor hasta temperaturas superiores a unos 550 °C. Este riesgo aumenta considerablemente al aumentar el contenido de hidrocarburos superiores. Debido a la ausencia de todos los hidrocarburos superiores con la excepción del metano y el mayor contenido de hidrocarburos, el gas natural prerreformado puede calentarse a temperaturas de aproximadamente 650 °C sin un craqueo significativo.

- 25 A partir de la técnica anterior, también se conocen desarrollos adicionales del concepto básico antes mencionado del uso del prerreformado, que tienen como objetivo operar el prerreformado en intervalos de temperatura más altos.

30 La solicitud de patente europea EP 1241130 A1 por ejemplo describe un método para producir un gas de síntesis, en el que un gas natural ligero desulfurado se mezcla con vapor y se precalienta, se lleva a cabo una primera reacción de reformado a una temperatura de 500 a 750 °C en condiciones adiabáticas, en que la mezcla de gases se pone en contacto con un catalizador con porosidad definida, que además tiene un contenido específico de níquel o un metal del grupo del platino como componente activo en un soporte, que consiste en mezclas de  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador tiene un contenido de níquel de 3 a 20% en peso o un contenido del metal del grupo del platino de 0,2 a 5% en peso. Posteriormente, se lleva a cabo una nueva reforma (reforma principal) en un horno de reformado que comprende tubos de reformado. El gas natural ligero se puede obtener a partir de un gas natural pesado que contiene hidrocarburos superiores mediante la conversión en un reactor que contiene un catalizador activo para la metanización de los óxidos de carbono, es decir mediante una etapa de prerreformado posterior aguas arriba del prerreformado que se describe aquí, que opera a una temperatura de entrada de 350 a 450 °C. Por lo tanto, se obtiene un total de dos etapas de prerreformado y una etapa principal de reforma.

40 La solicitud de patente internacional WO 2010/120962 A1 describe otro método de prerreformado de dos etapas similar, en el cual la mezcla de alimentación que contiene vapor e hidrocarburos de una primera etapa de reacción adiabática que opera a temperaturas de 425 a 600 °C se convierte en un primer catalizador de reformado, que tiene un contenido de 30 a 50% en peso de un metal de un grupo que comprende níquel y cobalto en un soporte. En la segunda etapa de prerreformado posterior a la primera etapa de prerreformado, se efectúa la conversión adicional después de calentar a temperaturas entre 425 y 730 °C en un primer catalizador de reformado, que tiene un contenido de 10 a 20% en peso de un metal de un grupo que comprende níquel y cobalto sobre un soporte. La segunda etapa de prerreformado también puede operarse de manera adiabática, pero también puede calentarse. El producto del prerreformado de dos etapas se suministra a una etapa principal de reformado aguas abajo que comprende una pluralidad de tubos de reformado cargados de catalizador, que se disponen en un horno de reformado.

55 Lo que es desventajoso en el método para el prerreformado a altas temperaturas, es decir, por encima de 600 a 650 °C, que se describe en la técnica anterior, es la limitación de la conversión en catalizadores optimizados para el uso a

60

- temperaturas tan altas debido al control de reacción adiabático. Estos catalizadores tienen una alta estabilidad y conversiones suficientes a altas temperaturas, lo que se logra limitando el contenido de níquel a contenidos típicamente por debajo del 30% en peso. Sin embargo, en la conversión adiabática, la temperatura del gas disminuye en la dirección del flujo, debido a la conversión endotérmica del metano en óxidos de carbono e hidrógeno, de modo que el intervalo de temperatura óptimo para el catalizador de prerreformado a alta temperatura se deja hacia abajo. La consecuencia es que en la porción del reactor de prerreformado cerca de la salida solo se logran conversiones de hidrocarburos insuficientes, por lo que el rendimiento espacio-tiempo basado en el volumen del reactor es limitado. Por otro lado, los reactores adiabáticos en comparación con los reactores calentados tienen la ventaja de la simplicidad de construcción, lo que conduce a menores costes de los aparatos y una mayor resistencia de los reactores utilizados.
- 5
- 10 El documento US 2012/157731 describe un prerreformador de múltiples etapas en el que al menos una de las cámaras de prerreformado contiene catalizador de níquel.

### Descripción de la invención

- El objetivo de la presente invención consiste por lo tanto en indicar un método de prerreformado que utiliza un aparato de reacción de construcción simple, cuyo rendimiento espacio-tiempo basado en el volumen del reactor aumenta, sin embargo, en comparación con los métodos o reactores conocidos de la técnica anterior.
- 15

- El objetivo mencionado se resuelve con la invención de acuerdo con la reivindicación 1 sustancialmente con un método para prerreformar una corriente de alimentación de hidrocarburos en un producto de prerreformado que contiene óxidos de carbono, hidrógeno e hidrocarburos, en donde la corriente de alimentación de hidrocarburos se introduce en un reactor de prerreformado de múltiples etapas, operado adiabáticamente diseñado como reactor de eje agregando vapor de reformado y se convierte allí bajo condiciones de prerreformado para obtener un producto de prerreformado, en donde el reactor de prerreformado comprende al menos dos zonas de reacción diseñadas como lechos fijos en un recipiente de reactor común, que están en conexión fluida entre sí y se llenan con lechos de catalizador granular, que contiene níquel, activos para el prerreformado, en donde la primera zona de reacción en la dirección del flujo se llena con un catalizador activo para el prerreformado a alta temperatura y la última zona de reacción en la dirección de la corriente se llena con un catalizador activo para el prerreformado a baja temperatura, en donde el catalizador optimizado para el prerreformado a alta temperatura tiene un contenido de níquel de menos del 30% en peso y el catalizador optimizado para el prerreformado a baja temperatura tiene un contenido de níquel de más del 30% en peso.
- 20
- 25

- La conexión fluida entre dos regiones del tubo de reformado se entiende que es cualquier tipo de conexión que permita que un fluido, por ejemplo la corriente de gas de alimentación o la corriente de producto de gas de síntesis, fluya de una a la otra de las dos regiones, independientemente de cualquier región o componente interpuesto.
- 30

- Se entiende que la operación del reactor adiabático es una operación del reactor que se caracteriza porque a excepción de la corriente de calor por convección introducida con la corriente de alimentación no se suministra energía exterior al reactor y además se reduce o incluso se inhibe completamente el intercambio de calor del reactor con el entorno por medidas constructivas, por ejemplo mediante el montaje de aislamientos térmicos.
- 35

- Se entiende que las condiciones de prerreformado son condiciones de reacción que efectúan al menos una conversión parcial de las sustancias contenidas en la corriente de alimentación para obtener óxidos de carbono, hidrógeno e hidrocarburos. En particular, debe reducirse la cantidad de hidrocarburos superiores, es decir, todos los hidrocarburos, con la excepción del metano. Las condiciones de conversión requeridas para el prerreformado, en particular las temperaturas de reacción adecuadas, se conocen en principio por los expertos en la técnica anterior, por ejemplo a partir de los documentos discutidos anteriormente. Las adaptaciones necesarias de estas condiciones a los requisitos operativos respectivos, por ejemplo a la composición de la corriente de alimentación o al tipo de catalizadores utilizados, se realizarán sobre la base de experimentos de rutina.
- 40

- Los catalizadores que son activos para el prerreformado a alta temperatura o el prerreformado a baja temperatura son catalizadores que durante el prerreformado de corrientes de alimentación de hidrocarburos a temperaturas superiores o inferiores a 600 a 650 °C muestran conversiones económicamente aceptables, en donde el tamaño exacto de esta conversión también depende de otros parámetros del método, por ejemplo la velocidad espacial de la corriente de alimentación y su composición exacta, así como de las condiciones económicas marginales como los costes de la materia prima.
- 45

- Otros aspectos ventajosos del tubo de reformado según la invención se pueden encontrar en las reivindicaciones dependientes 2 a 8.
- 50

- La invención también se refiere a un reactor de prerreformado a múltiples etapas, que comprende un recipiente de reactor común, medios para el aislamiento térmico del recipiente del reactor contra el entorno, un puerto de entrada y un puerto de salida, al menos dos bandejas de soporte de catalizador, por ejemplo placas de tamiz o placas perforadas, para acomodar lechos de catalizador granular de prerreformado que se caracteriza porque la bandeja de soporte del catalizador adyacente al puerto de entrada está cubierta con un lecho de catalizador granular de prerreformado que tiene un contenido de níquel inferior al 30% en peso y la bandeja de soporte del catalizador adyacente al puerto de salida está cubierta con un lecho de un catalizador de prerreformado que tiene un contenido de níquel de más del 30% en peso.
- 55

Además, la invención también se refiere a una planta de prerreformado que comprende un reactor de prerreformado de múltiples etapas inventivo según la reivindicación 9, un dispositivo de calentamiento, líneas de conexión y un reactor de lecho fijo de una etapa diseñado como reactor de eje aguas arriba del reactor de prerreformado de múltiples etapas, en donde dicho reactor de lecho fijo incluye medios para el aislamiento térmico del recipiente del reactor contra el entorno y contiene un lecho de catalizador granular de prerreformado con un contenido de níquel de más del 30% en peso.

Finalmente, la invención también se refiere a una planta de reformado integrado, que comprende una planta de prerreformado según la reivindicación 10, un dispositivo de calentamiento adicional, líneas de conexión y un reactor de reformado principal, en donde este último contiene una pluralidad de tubos de reformado que contienen catalizador y un horno de reformado con quemadores para encender los tubos de reformado.

La invención se basa en el descubrimiento de que es ventajoso diseñar un reactor de prerreformado operado adiabáticamente en múltiples etapas para llevar a cabo el prerreformado de alta temperatura con una pluralidad de zonas de reacción que se llenan con diferentes catalizadores de prerreformado. Para el catalizador dispuesto en las proximidades de la entrada del reactor, es decir que está ubicado en la primera zona de reacción en la dirección del flujo, debería seleccionarse favorablemente un catalizador de prerreformado que esté optimizado para el prerreformado a alta temperatura. Tales catalizadores, que se ofrecen comercialmente, se caracterizan por actividades suficientes y una alta estabilidad a altas temperaturas. No se requiere una alta actividad intrínseca del catalizador debido a las altas velocidades de reacción y a altas temperaturas.

Debido a la conversión endotérmica de una parte de la corriente de alimentación de hidrocarburos en la primera zona de reacción junto con el diseño adiabático del reactor de prerreformado, la temperatura del gas en la salida de la primera zona de reacción es más baja que en la entrada de la primera zona de reacción. Por lo tanto es ventajoso suministrar la corriente de alimentación parcialmente convertida a al menos una zona de reacción adicional, que se llena con un catalizador que se optimiza para el prerreformado a temperaturas más bajas. Dichos catalizadores, que también están disponibles comercialmente, tienen una mayor actividad a baja temperatura para el prerreformado, pero una menor resistencia a la temperatura a altas temperaturas de reacción. Sus propiedades por lo tanto se explotan de manera óptima en la región del reactor de prerreformado de múltiples etapas cercano a la salida. En comparación con una operación del reactor de prerreformado exclusivamente con un catalizador de prerreformado a alta temperatura, la conversión total y el rendimiento espacio-tiempo basado en el volumen del reactor es mayor. Una operación del catalizador de prerreformado exclusivamente con un catalizador de prerreformado a alta temperatura no conduciría a estabilidades técnicamente aceptables debido a una desactivación excesiva del catalizador en la primera zona de reacción ubicada cerca de la entrada, que se opera a altas temperaturas.

#### Aspectos preferidos de la invención

Preferiblemente, la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende metano e hidrocarburos superiores, en donde la cantidad de hidrocarburos superiores se reduce durante el prerreformado y el contenido de metano aumenta. Como ya se ha comentado, el prerreformado de los gases de alimentación que contienen metano, como el gas natural, generalmente se realiza de manera endotérmica, de modo que las ventajas del método de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente serán completamente perceptibles.

Además, se prefiere que, como corriente de alimentación de hidrocarburos se utilice gas natural con un contenido de hidrocarburos superiores de al menos 1% en volumen, preferiblemente al menos 5% en volumen.

Dichos gases naturales pueden procesarse de manera particularmente ventajosa con el método de acuerdo con la invención.

Se prefiere particularmente cuando la temperatura de entrada de la corriente de alimentación de hidrocarburos en el reactor de prerreformado se encuentra en el intervalo de temperatura de 650 a 800 °C y la temperatura de salida del producto de prerreformado del reactor de prerreformado se encuentra en el intervalo de temperatura de 500 a 650 °C, preferiblemente en el intervalo de temperatura de 520 a 600 °C. En estos intervalos de temperatura, se observan actividades de catalizador favorables y estabilidades aceptables para los diferentes tipos de catalizador de prerreformado.

Se encontró que era particularmente favorable que el catalizador optimizado para el prerreformado a alta temperatura tiene un contenido de níquel inferior al 30% en peso y el catalizador optimizado para el prerreformado a baja temperatura tiene un contenido de níquel superior al 30% en peso. Durante el prerreformado a alta temperatura, la estabilidad de los catalizadores de prerreformado a base de níquel generalmente aumenta con el aumento del contenido de níquel. Por otro lado, a temperaturas de reacción más bajas, se requieren catalizadores previos a la formación con mayor actividad intrínseca. Se encontró que dicho contenido de níquel de aproximadamente 30% en peso debe entenderse como un valor guía para distinguir entre estos tipos de catalizadores de prerreformado.

Un aspecto ventajoso del método de acuerdo con la invención proporciona que aguas arriba del reactor de prerreformado de múltiples etapas se proporciona al menos un reactor de lecho fijo de operación adiabática de una sola etapa adicional diseñado como reactor de eje, que se carga con la corriente de alimentación de hidrocarburos y en donde se efectúa un prerreformado de la corriente de alimentación de hidrocarburos en un catalizador que contiene

níquel optimizado para el prerreformado a baja temperatura en condiciones de prerreformado a baja temperatura, en donde la corriente de producto obtenida se descarga del reactor de lecho fijo de una sola etapa, se calienta y se carga al reactor de prerreformado de múltiples etapas. En particular, en el caso de gases naturales con un contenido de hidrocarburos superiores de más del 5% en volumen, este diseño es ventajoso, ya que en particular los hidrocarburos superiores se convierten en una etapa de prerreformado aguas arriba, de modo que en la entrada del reactor de prerreformado de múltiples etapas según la invención, a la cual existen temperaturas particularmente altas, se evita la deposición de carbón debido a un craqueo excesivo.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un método de reformado integrado, en donde aguas abajo del reactor de prerreformado de múltiples etapas se proporciona un reactor de reformado principal, que comprende una pluralidad de tubos de reformado que contienen catalizador y un horno de reformado con quemadores para encender los tubos de reformado en donde el reactor de reformado principal se carga con el producto de prerreformado calentado y en donde en el reactor de reformado principal la conversión del producto de prerreformado se realiza en condiciones de reformado con vapor para obtener un producto de gas de síntesis que contiene óxidos de carbón e hidrógeno, que se descarga del reactor principal de reformado y sometido a un tratamiento posterior. Aguas arriba del reactor de prerreformado de etapas múltiples, se puede proporcionar a su vez al menos un reactor de lecho fijo adiabático adicional de una sola etapa, en particular durante el procesado de gases naturales con un contenido de hidrocarburos superiores de más de 5% en volumen.

#### Realizaciones ejemplo y ejemplos numéricos.

Otros desarrollos, ventajas y posibles aplicaciones de la invención también pueden tomarse de la siguiente descripción de realizaciones ejemplo y ejemplos numéricos. Todas las características descritas forman la invención en sí misma o en cualquier combinación, independientemente de su inclusión en las reivindicaciones o su referencia inversa.

En una realización ejemplo de acuerdo con una realización particularmente preferida de la invención, se proporcionó un reactor de lecho fijo de una sola etapa adicional diseñado como reactor de eje aguas arriba del reactor de prerreformado que comprende dos zonas de reacción, cuyas zonas de reacción se llenaron con dos catalizadores de prerreformado diferentes. Tanto el reactor de prerreformado de dos etapas como el reactor de lecho fijo de una sola etapa aguas arriba se hicieron funcionar adiabáticamente.

Cargas de catalizador. El reactor de lecho fijo de una sola etapa aguas arriba se cargó con un catalizador comercial de prerreformado a baja temperatura, cuyo contenido de níquel era aproximadamente del 50% en peso. La zona de reacción del catalizador de prerreformado de dos etapas aguas abajo cerca de la entrada se cargó con un catalizador de reformado con vapor comercial, que también era activo para el prerreformado a alta temperatura y cuyo contenido de níquel era aproximadamente del 15% en peso. Por otro lado, la zona de reacción del catalizador de prerreformado de dos etapas aguas abajo cerca de la salida se cargó con un catalizador comercial de prerreformado cuyo contenido de níquel fue superior al 55% en peso.

El reactor de lecho fijo de una sola etapa se cargó con una corriente de alimentación hidrocarbonada que consistía en 91% en volumen de metano, 5% en volumen de etano, 2% en volumen de butano y 2% en volumen de hidrógeno. A esta corriente de alimentación se mezcló tanto vapor de reformado que la relación vapor/carbono S/C era = 2,0 mol/mol. En la entrada al reactor de lecho fijo de una sola etapa, la presión fue de 3.500 kPa (35 bar), absoluta, y la temperatura fue de 480 °C.

Después de salir del reactor de lecho fijo de una sola etapa, la corriente de alimentación parcialmente convertida se calentó a una temperatura de 650 °C por medio de un calentador de gas eléctrico y se cargó en el reactor de prerreformado de dos etapas. De nuevo, se mezcló tanto vapor de reformado a la corriente de alimentación que la relación vapor/carbono S/C fue = 2,0 mol/mol. La composición del gas era 80% en volumen de metano, 15% en volumen de hidrógeno y 5% en volumen de dióxido de carbono. En la primera zona de reacción del reactor de prerreformado de dos etapas, se efectuó la conversión endotérmica adicional de la corriente de alimentación, en donde la temperatura a la salida de la primera zona de reacción fue de aproximadamente 550 °C. Con esta temperatura, la corriente de alimentación entró en la segunda zona de reacción del reactor de prerreformado de dos etapas, en la que se efectuó una conversión adicional del metano en hidrógeno y óxidos de carbono.

#### Aplicabilidad industrial

Con la invención, se propone un método para prerreformar una corriente de alimentación de hidrocarburos, en particular gas natural, que en comparación con los métodos de prerreformado conocidos de la técnica anterior mejora la conversión de los hidrocarburos y por lo tanto aumenta la eficiencia energética total de un método de reformado integrado, que comprende el prerreformado operado por el método de acuerdo con la invención así como un reformador de vapor como etapa de reformado principal. Debido al aumento de la eficiencia energética en comparación con un método de reformado integrado convencional ya conocido, la formación de vapor de proceso en exceso, cuya liberación como vapor de exportación no siempre es deseable, puede evitarse en gran medida.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para prerreformar una corriente de alimentación de hidrocarburos en un producto de prerreformado que contiene óxidos de carbono, hidrógeno e hidrocarburos, en donde la corriente de alimentación de hidrocarburos se introduce en un reactor de prerreformado de múltiples etapas, operado adiabáticamente, diseñado como reactor de eje al agregar vapor de reformado y se convierte allí bajo condiciones de prerreformado para obtener un producto de prerreformado, caracterizado en que el reactor de prerreformado comprende al menos dos zonas de reacción diseñadas como lechos fijos en un recipiente de reactor común, que están en conexión fluida entre sí y se cargan con lechos de catalizador granular con contenido de níquel activo para el prerreformado, en donde la primera zona de reacción en la dirección de la corriente se llena con un catalizador activo para el prerreformado a alta temperatura y la última zona de reacción en la dirección del flujo se carga con un catalizador activo para el prerreformado a baja temperatura, en donde el catalizador optimizado para el prerreformado a alta temperatura tiene un contenido de níquel de menos del 30% en peso y el catalizador optimizado para el prerreformado a baja temperatura tiene un contenido de níquel de más del 30% en peso.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende metano e hidrocarburos superiores, en donde la cantidad de hidrocarburos superiores se reduce durante el prerreformado y el contenido de metano se aumenta.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como corriente de alimentación de hidrocarburos se utiliza gas natural con un contenido de hidrocarburos superiores de al menos 1% en volumen, preferiblemente al menos 5% en volumen.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura de entrada de la corriente de alimentación de hidrocarburos en el reactor de prerreformado se encuentra en el intervalo de temperatura de 650 a 800 °C y la temperatura de salida del producto de prerreformado del reactor de prerreformado se encuentra en el intervalo de temperatura de 500 a 650 °C.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que aguas arriba del reactor de prerreformado de múltiples etapas se proporciona al menos un reactor de lecho fijo de una sola etapa adicional operado adiabáticamente, diseñado como reactor de eje, que se carga con la corriente de alimentación de hidrocarburos y en el que se efectúa un prerreformado de la corriente de alimentación de hidrocarburos sobre un catalizador que contiene níquel optimizado para el prerreformado a baja temperatura en condiciones de prerreformado a baja temperatura, en donde la corriente de producto obtenida se descarga del reactor de lecho fijo de una sola etapa, se calienta y se carga en el reactor de prerreformado de múltiples etapas.
6. El método según la reivindicación 5, caracterizado por que la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende gas natural con un contenido de hidrocarburos superiores de más del 5% en volumen.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la parte posterior del reactor de prerreformado de múltiples etapas se proporciona un reactor de reformado principal, que comprende una pluralidad de tubos de reformado que contienen catalizador y un horno de reformado con quemadores para encender los tubos de reformado, en donde el reactor de reformado principal se carga con el producto de prerreformado calentado y en donde en el reactor de reformado principal la conversión del producto de prerreformado se efectúa en condiciones de reformado con vapor para obtener un producto de gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno, que se descarga del reactor de reformado principal y se somete a un tratamiento posterior.
8. Un reactor de prerreformado de múltiples etapas, que comprende un recipiente de reactor común, medios para el aislamiento térmico del recipiente del reactor contra el entorno, un puerto de entrada y un puerto de salida, al menos dos bandejas de soporte de catalizador, por ejemplo placas de tamiz o placas perforadas, para acomodar lechos de catalizador de prerreformado granular, caracterizado por que la bandeja de soporte del catalizador adyacente al puerto de entrada está cubierta con un lecho de catalizador de prerreformado granular que tiene un contenido de níquel de menos de 30% en peso y la bandeja de soporte del catalizador adyacente al puerto de salida está cubierta con un lecho de un catalizador de prerreformado que tiene un contenido de níquel de más del 30% en peso.
9. Una planta de prerreformado que comprende un reactor de prerreformado de múltiples etapas de acuerdo con la reivindicación 8, un dispositivo de calentamiento, líneas de conexión y un reactor de lecho fijo de una sola etapa diseñado como reactor de eje aguas arriba del reactor de prerreformado de múltiples etapas, en donde dicho reactor de lecho fijo incluye medios para el aislamiento térmico del recipiente del reactor contra el entorno y contiene un lecho de catalizador de prerreformado granular con un contenido de níquel de más del 30% en peso.
10. Una planta de reformado integrado, que comprende una planta de prerreformado según la reivindicación 9, un medio de calentamiento adicional, líneas de conexión y un reactor de reformado principal, en donde este último contiene una pluralidad de tubos de reformado que contienen catalizador y un horno de reformado con quemadores para encender los tubos de reformador.