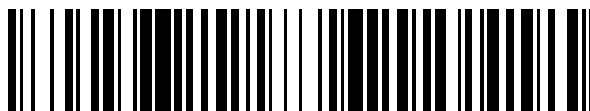


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 686**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2016 E 16400061 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3336055**

54 Título: **Tubo de reformador protegido contra la corrosión, con intercambio de calor interno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ULBER, DIETER;
DOUBLET, SÉBASTIEN;
DEL GALLO, PASCAL y
PROST, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 739 686 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

Tubo de reformador protegido contra la corrosión, con intercambio de calor interno

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un tubo de reformador para transformar materias primas que contienen hidrocarburo, preferiblemente gas natural e hidrocarburos líquidos ligeros tales como nafta, en un producto de gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno. El tubo de reformador según la invención permite un intercambio de calor interno entre el gas de alimentación y el gas producto parcialmente transformado en productos de gas de síntesis, con lo cual se obtienen ventajas en cuanto al consumo de energía durante la producción de gas de síntesis y de los productos valiosos hidrógeno y monóxido de carbono. Está dotado además de una capa protectora contra la
10 corrosión, que debe evitar eficazmente la denominada corrosión por pulverización metálica.

La invención se refiere además a un procedimiento para producir gas de síntesis mediante reformado con vapor de materias primas que contienen hidrocarburo, utilizando el tubo de reformador según la invención, así como a un horno reformador equipado con el tubo de reformador.

Estado de la técnica

15 Se pueden hacer reaccionar catalíticamente hidrocarburos con vapor para dar gas de síntesis, es decir, mezclas de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO). Como se indica en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, versión electrónica de 1998, término clave "Gas Production", este denominado reformado con vapor (en inglés, "steam reforming") es el método más utilizado para producir de gas de síntesis, el cual se puede transformar después en otros productos químicos básicos importantes tales como metanol o amoníaco. Aunque se
20 pueden transformar distintos hidrocarburos, tales como, por ejemplo, nafta, gas licuado o gases de refinería, predomina sin embargo el reformado, con vapor, de gas natural con contenido de metano.

El reformado de gas natural con vapor discurre de manera fuertemente endotérmica. Por lo tanto, se lleva a cabo en un horno reformador en el que están dispuestos en paralelo numerosos tubos de reformador que contienen catalizador, en los que discurre la reacción de reformado con vapor. Las paredes externas del horno reformador, así como su techo y su suelo, están revestidas o guarnecidas en este caso con varias capas de material refractario que soporta temperaturas de hasta 1.200 °C. Los tubos de reformador se calientan generalmente con quemadores, que están instalados en la cara superior o la cara inferior o en las paredes laterales del horno reformador y calientan directamente el espacio entre los tubos de reformador. La transferencia de calor a los tubos de reformador se realiza, en este caso, por radiación térmica y transferencia convectiva de calor desde los gases de combustión
25 calientes.

Después de precalentada hasta aproximadamente 500 °C mediante intercambiadores de calor o calefactores de combustión, la mezcla de hidrocarburo y vapor entra en los tubos de reformador después de un calentamiento final hasta aproximadamente 500 a 800 °C, y se transforma allí, en el catalizador de reformado, en monóxido de carbono e hidrógeno. Están extendidos los catalizadores de reformado a base de níquel. Mientras que los hidrocarburos superiores se transforman completamente en monóxido de carbono e hidrógeno, en el caso del metano suele darse una conversión parcial. En este caso, la composición del gas producto está determinada por el equilibrio de reacción; por ello, el gas producto contiene, además de monóxido de carbono e hidrógeno, también dióxido de carbono, metano sin reaccionar y vapor de agua. Para la optimización energética o en el caso de materias primas con hidrocarburos superiores, se puede utilizar un denominado prerreformador después del precalentador, con el fin de escindir de antemano la materia prima. La materia prima previamente escindida se calienta luego en otro calentador a la temperatura deseada para la entrada en el tubo de reformador.

Tras salir del horno reformador, el gas producto caliente de gas de síntesis se enfría parcialmente en uno o varios intercambiadores de calor. El gas producto de gas de síntesis parcialmente enfriado recorre a continuación pasos adicionales de acondicionamiento, que dependen de la naturaleza del producto deseado o del proceso que venga a continuación.
45

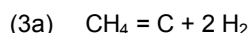
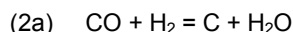
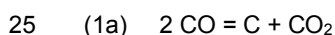
El reformado de gas natural con vapor se caracteriza por su elevado consumo de energía. Por lo tanto, en el estado de la técnica ya existen propuestas en las que, mediante un diseño de proceso optimizado, por ejemplo, mediante la recuperación de energía, se intenta minimizar el consumo de energía externa. Así, Higman ha propuesto en la conferencia EUROGAS-90, Trondheim, junio de 1990, publicado también en
50 <http://www.higman.de/gasification/papers/eurogas.pdf> (recuperado el 27.09.2011), un denominado tubo de reformador HCT, con intercambio de calor interno. Este comprende un tubo de reformador externo, lleno de catalizador y calentado desde fuera, en el cual el lecho de catalizador es atravesado de arriba a abajo por el gas de alimentación. Dentro del lecho del catalizador se encuentran dos tubos de intercambiador de calor arrollados, dispuestos como una doble hélice, y fabricados de un material adecuado, a través de los cuales fluye el gas parcialmente reformado después de dejar el lecho catalítico y, así, cede una parte de su calor sensible al proceso de reformado con vapor que se produce en el catalizador. Sin embargo, resulta aquí inconveniente la gran pérdida de carga debida al mayor recorrido del gas dentro de conductos, por los tubos de intercambiador de calor configurados de forma helicoidal. Además, una forma de corrosión denominada "pulverización metálica" (en inglés, "metal
55

dusting") se vuelve más acusada, como se explica a continuación, ya que tramos más largos de los tubos del intercambiador de calor están expuestos al intervalo de temperatura determinante para la corrosión por pulverización metálica.

5 A temperaturas elevadas, el CO y los hidrocarburos tienden a disociarse sobre el metal y, con ello, depositar carbono sobre la superficie del metal. El carbono migra después a la fase sólida y extrae de su matriz sólida homogénea los metales susceptibles de ser atacados, con lo que se produce corrosión por picadura y finalmente la disgregación mecánica de los materiales. Esto conlleva elevados costes de mantenimiento y puede causar serios problemas de seguridad, por ejemplo, si estallan conductos y aparatos a presión y/o se escapa monóxido de carbono tóxico.

10 Como se expone en el artículo técnico "Metal Dusting Protective Coatings. A Literature Review, A. Agüero *et al.*, Oxid Met (2011) 76:23-42, la pulverización metálica es un tipo de desintegración de metales y aleaciones por corrosión, para dar partículas finas. Los materiales susceptibles a esta forma de ataque por corrosión son, en particular, hierro, níquel, cobalto y sus aleaciones. La pulverización metálica se da a temperaturas elevadas de aproximadamente 400 a 800 °C y en atmósferas gaseosas que contengan, en particular, monóxido de carbono (CO) o hidrocarburos. Por debajo de 400 °C, en las condiciones técnicas habituales en el reformado con vapor, el potencial termodinámico para la reacción de pulverización metálica es ciertamente elevado, pero su velocidad de reacción es escasa. Por encima de 800 °C, el potencial termodinámico para la pulverización metálica es tan bajo que no se da en grado apreciable. Por esta razón, se observa con frecuencia pulverización metálica en los procesos de reformado con vapor, resultando afectadas todas las partes de la instalación, en particular las partes del equipo de los tramos de cesión de calor, que entran en contacto, en el intervalo de temperatura mencionado, con el gas de síntesis producido.

Precede a la pulverización metálica la formación de carbono elemental a partir de fuentes de C tales como CO y CH₄. Las reacciones principales para la formación de C a partir de CO y metano se desprenden de las siguientes ecuaciones de reacción:



El potencial termodinámico para que las anteriores reacciones discurran hacia la derecha, es decir, hacia la formación de carbono, está representado por la denominada actividad de carbono, a_C , que para estas tres reacciones se calcula como:

30 (1b) $a_{C1} = K_{p1} (p_{\text{CO}})^2 / p_{\text{CO}_2}$

(2b) $a_{C2} = K_{p2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$

(3b) $a_{C3} = K_{p3} p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{H}_2})^2$

35 donde K_{pi} es la constante de equilibrio para la reacción correspondiente y p_i es la presión parcial del gas correspondiente. Cuando la actividad a_C es mayor que 1, existe un potencial termodinámico para formar carbono a través la reacción correspondiente, aunque la cuantía de la formación de carbono puede estar limitada por la cinética de la reacción. Cuando a_C es menor que 1, conforme a la termodinámica no tiene lugar ninguna formación de grafito. De las ecuaciones precedentes se deduce que a_C es una función de la temperatura y de la presión parcial de los gases involucrados. Dicho de otro modo, a_C es una función de la temperatura, de la composición de los gases y, en algunos casos, de la presión absoluta de la mezcla gaseosa.

40 En la bibliografía se han propuesto varios mecanismos para la pulverización metálica de materiales basados en Fe y Ni. Muchos de ellos parten de que se forman de manera intermedia carburos metálicos, que a continuación se descomponen en carbono y polvo metálico. En cuanto a los detalles se remitirá a la bibliografía, por ejemplo al artículo técnico antes citado.

45 La aparición de pulverización metálica se puede retrasar o incluso impedir mediante la aplicación de un revestimiento inhibitor de la corrosión sobre la superficie de la aleación. Se emplean habitualmente en este caso, o bien capas difusivas o revestimientos o capas de cobertura que se basan en la formación de una capa delgada, estable, protectora y adhesiva, basada en los elementos aluminio, cromo o silicio. Actualmente, en la industria química lo más frecuente es utilizar a temperaturas elevadas revestimientos de difusión de aluminio para proteger contra la oxidación y la corrosión. Estos se forman cuando se reviste una aleación con un metal, o una mezcla de metales, a una temperatura lo suficientemente alta como para permitir la incorporación por difusión del metal o los metales en la superficie del sustrato. Esto origina una unión metalúrgica con el material del sustrato, y el revestimiento se convierte entonces en parte integral del material del sustrato. Los inconvenientes residen aquí en el elevado coste de producción y la vida útil limitada de los revestimientos difusivos, por ejemplo, debido a la volatilización del metal protector por vaporización, su abrasión por partículas sólidas en la corriente gaseosa de

educto o de producto, o también por la incorporación por difusión acrecentada y más profunda del metal protector, por ejemplo aluminio, en el volumen de la pieza de trabajo a proteger. A causa de este proceso de difusión disminuye la concentración superficial del metal protector y, en consecuencia, ya no se consigue una protección eficaz contra la corrosión.

5 Descripción de la invención

La misión de la presente invención consiste en proporcionar un tubo de reformador que presente propiedades ventajosas en cuanto a la recuperación de energía por medio de intercambio de calor interno, pero en el cual se minimice al mismo tiempo la susceptibilidad de corrosión con respecto a la corrosión por pulverización metálica.

10 Esta misión se logra mediante un tubo de reformador con las características de la reivindicación 1. De las reivindicaciones dependientes se desprenden otras configuraciones del tubo de reformador según la invención.

Tubo de reformador según la invención:

Tubo de reformador para transformar materias primas que contienen hidrocarburo, preferiblemente gas natural, en un producto de gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno, en condiciones de reformado con vapor, que comprende

15 (a) un tubo de camisa externo, que soporta presión, estando el tubo de camisa dividido por un fondo de separación en una cámara de reacción y una cámara de salida, y siendo la cámara de reacción calefactable desde fuera,

(b) un lecho de un catalizador sólido, activo para el reformado con vapor, dispuesto en la cámara de reacción,

20 (c) una entrada dispuesta en la zona de la cámara de reacción para la corriente de gas de alimentación que contiene materia prima, estando la entrada de la corriente de gas de alimentación en comunicación fluidica con el lecho de catalizador,

25 (d) al menos un tubo de intercambiador de calor dispuesto dentro de la cámara de reacción y dentro del lecho de catalizador, cuyo extremo de entrada está en comunicación fluidica con el lecho de catalizador y cuyo extremo de salida está en comunicación fluidica con la cámara de salida, atravesando la corriente de gas de alimentación, después de entrar en la cámara de reacción, primeramente el lecho de catalizador y a continuación, en contracorriente, el tubo de intercambiador de calor, y enfriándose allí de manera continua, y estando el tubo de intercambiador de calor en una relación de intercambio térmico con el lecho de catalizador y la corriente de gas de alimentación que lo atraviesa,

(e) un conducto colector para el producto de gas de síntesis, que está en comunicación fluidica con la cámara de salida,

30 caracterizado por que los componentes metálicos del tubo de reformador que están en contacto con gas están constituidos por una aleación a base de níquel y aquellas superficies en contacto con gas, cuya temperatura durante el funcionamiento en condiciones de reformado con vapor establecidas se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C, están dotadas de una capa difusiva de aluminio.

35 Además, es misión de la presente invención poner a disposición un procedimiento con el cual se pueda hacer funcionar el tubo de reformador según la invención de manera que se pueda aprovechar por completo su potencial de protección contra la corrosión y conseguir una elevada duración útil. Esta misión se logra mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 9. También aquí, de las reivindicaciones dependientes se desprenden otras configuraciones adicionales del procedimiento según la invención.

Procedimiento según la invención:

40 Procedimiento para producir gas de síntesis por reformado catalítico con vapor de materias primas que contienen hidrocarburo, preferiblemente gas natural, en condiciones de reformado con vapor en presencia de un catalizador sólido activo para el reformado con vapor, que comprende los pasos siguientes:

45 (a) proporcionar una corriente de gas de alimentación que contiene la materia prima y añadir vapor para reformado, originándose a partir de la relación molar entre la cantidad de vapor para reformado aportada y el carbono presente en la materia prima, una proporción vapor/carbono S/C,

(b) transformar catalíticamente la materia prima, en condiciones de reformado con vapor, para dar un producto de gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno,

(c) evacuar y opcionalmente elaborar el producto de gas de síntesis,

50 caracterizado por que la conversión catalítica del paso (b) tiene lugar en un tubo de reformador según la reivindicación 1, en condiciones de reformado con vapor establecidas, en particular en cuanto a la proporción vapor/carbono S/C y a la temperatura de reformado, estando constituidos por una aleación a base de níquel los

componentes metálicos del tubo de reformador en contacto con gas, y estando dotadas de una capa difusiva de aluminio aquellas superficies en contacto con gas cuya temperatura se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C.

5 La invención se refiere además a un horno reformador que está equipado con el tubo de reformador según la invención.

Se entiende aquí por comunicación fluidica entre dos zonas del tubo de reformador cualquier tipo de comunicación que permita que un fluido, por ejemplo la corriente de gas de alimentación o la corriente de producto de gas de síntesis, pueda fluir de una a otra de las dos zonas, sin tener en cuenta eventuales zonas o componentes conectados de manera intermedia.

10 Se entiende por relación de intercambio de calor la posibilidad de intercambio de calor o de transferencia de calor entre dos zonas del tubo de reformador, pudiendo intervenir todos los mecanismos del intercambio de calor o la transferencia de calor, tales como la conducción térmica; la radiación térmica o el transporte de calor por convección.

15 Se entienden por condiciones de reformado con vapor las condiciones de proceso en sí conocidas por el técnico, en particular de temperatura, presión y tiempo de residencia, como se han citado más arriba y se citarán en lo que sigue, a modo de ejemplo, y se discuten con detalle en la bibliografía relevante, y en las que al menos tiene lugar una conversión parcial, pero preferiblemente sobre todo conversiones técnicamente relevantes de los eductos para dar productos de gas de síntesis tales como CO e hidrógeno.

20 Las condiciones de reformado con vapor se establecen habitualmente con vistas a una composición deseada del producto de gas de síntesis. En este caso, son parámetros importantes la proporción vapor/carbono (proporción S/C), la presión de entrada en el tubo de reformador y la temperatura de reformado. No obstante, también se pueden realizar ajustes finos de las condiciones de reformado con vapor al objeto de que los intervalos críticos de temperatura se den en aquellas superficies de componentes que estén dotadas de una capa difusiva de aluminio.

25 Se entiende por temperatura de reformado la temperatura máxima del gas que atraviesa el tubo de reformador, originada por la interacción entre los procesos de transporte térmico y la reacción de reformado endotérmica. Sirve como base para calcular el equilibrio de reformado. En el marco de la presente invención, la temperatura de reformado corresponde a la temperatura del gas poco antes de su entrada en los tubos de intercambiador de calor.

Se entienden por componentes en contacto con gas o superficies en contacto con gas aquellos componentes o superficies que, durante el funcionamiento según la invención del tubo de reformador, entran en contacto con los eductos, y respectivamente productos, gaseosos de la reacción de reformado.

30 La invención se basa en el reconocimiento de que, en las condiciones técnicamente habituales en el reformado con vapor, en un tubo de reformador con intercambio de calor interno, las superficies en contacto con gas de componentes metálicos pueden ser protegidas eficazmente frente la corrosión por pulverización metálica si se las dota de una capa difusiva de aluminio. Estas medidas protectoras desarrollan su efectividad completa cuando, en condiciones de funcionamiento o condiciones de reformado con vapor establecidas del tubo de reformador, en particular en lo referente a la proporción vapor/carbono S/C y a la temperatura de reformado, aquellas superficies de componentes metálicos en contacto con gas cuya temperatura superficial se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C, están dotadas de una capa difusiva de aluminio.

40 Se ha evidenciado que, en las condiciones técnicamente habituales en el reformado con vapor, la corrosión por pulverización metálica ya no aparece, o lo hace solamente de manera muy insignificante, por encima de aproximadamente 700 °C, a causa de la posición de equilibrio de las reacciones implicadas. A ello se añade el reconocimiento de que, por encima de aproximadamente 700 °C, en capas difusivas de aluminio se da una incorporación de aluminio acrecentada o acelerada, por difusión en el volumen del componente metálico a proteger, con lo que la tendencia a la difusión es ampliamente independiente de las condiciones del reformado con vapor. Se produce así un incremento del grosor de la capa difusiva de aluminio y al mismo tiempo una disminución de la concentración de aluminio en esta capa, con lo que resulta afectada la eficacia de la capa como protección contra la corrosión.

50 Por otra parte, en las condiciones técnicamente habituales en el reformado con vapor, y debido a la posición del equilibrio de las reacciones implicadas, la corrosión por pulverización metálica se ve favorecida por debajo de aproximadamente 700 °C y también discurre con suficiente rapidez para, en términos de duraciones de servicio técnicamente relevantes, conducir a una destrucción significativa del material. Sin embargo, en este caso la incorporación por difusión de aluminio en el volumen del componente metálico subyacente a proteger y, por tanto, la pérdida de aluminio en la capa protectora, son tan lentas, que se alcanzan duraciones de servicio técnicamente suficientes para una capa difusiva de aluminio con suficiente concentración de aluminio y un componente protegido con una capa semejante, antes de que se produzca una corrosión significativa que haga necesario el reemplazo del componente.

Configuraciones preferidas de la invención

En el tubo de reformador según la invención, se prefiere dotar de una capa difusiva de aluminio aquellas zonas de la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor cuya temperatura superficial se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C. A causa del enfriamiento progresivo de la corriente gaseosa al atravesar el tubo de intercambiador de calor, debido al intercambio térmico indirecto con la corriente de gas de alimentación que atraviesa el lecho de catalizador, resulta que los mencionados intervalos de temperatura se dan en particular en la cara interna o la pared interna del tubo de intercambiador de calor, de forma que aquí es particularmente razonable que se dote de una capa protectora contra la corrosión.

Otra configuración del tubo de reformador según la invención está caracterizada por que la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor está dotada en su totalidad de una capa difusiva de aluminio. Es cierto, como se ha analizado más arriba, que en las zonas de la pared interna del tubo de intercambiador de calor cuya temperatura se sitúa por encima de los intervalos de temperatura mencionados, se da una pérdida comparativamente más rápida de aluminio a causa de la incorporación por difusión al sustrato metálico. Sin embargo, esto no resulta perjudicial para la corrosión por pulverización metálica, ya que por encima de los intervalos de temperatura mencionados esta ya no se produce, o lo hace de manera solo secundaria. Además, el coste de fabricación de uno de estos tubos de intercambiador de calor dotados en todo su interior de una capa difusiva de aluminio es menor, ya que no hay que determinar previamente qué zonas de la pared interna deben ser dotadas de la capa difusiva de aluminio y cuáles, por el contrario, no. Además, se consigue así una elevada flexibilidad para el empleo del tubo de intercambiador de calor, ya que, en caso de modificaciones de las condiciones de reformado, la posición de los intervalos críticos de temperatura en la pared interna del tubo de intercambiador de calor puede variar.

En otro aspecto de la invención, están dotadas de una capa difusiva de aluminio también aquellas superficies de componentes metálicos en contacto con gas, del tubo de reformador, cuyas temperaturas superficiales durante el funcionamiento en condiciones de reformado con vapor establecidas se sitúan en el intervalo de 800 a 400 °C, preferiblemente de 750 a 400 °C, lo más preferiblemente de 720 a 400 °C. Por debajo de aproximadamente 400 °C, la cinética de las reacciones implicadas es tan lenta que la corrosión por pulverización metálica ya no desempeña prácticamente ningún papel en términos de duraciones de servicio técnicamente relevantes y, por tanto, ya no son necesarias medidas de protección contra la corrosión.

Preferiblemente, en el tubo de reformador según la invención, el al menos un tubo de intercambiador de calor se compone de una aleación a base de níquel. Estas aleaciones poseen una buena resistencia a la corrosión y/o a las altas temperaturas (resistencia a la deformación plástica). Además, preferiblemente el tubo de reformador según la invención está dotado en la cara interna y en la cara externa de una capa difusiva de aluminio. Esta medida incrementa el gasto de fabricación solo de manera insignificante; sin embargo, ofrece protección adicional cuando, en caso de modos de funcionamiento no habituales del tubo de reformador, por ejemplo en la puesta en marcha, en la puesta fuera de servicio o en caso de perturbaciones del funcionamiento, se dan también en la pared externa del tubo de intercambiador de calor temperaturas críticas para la corrosión por pulverización metálica.

Se prefiere de manera particular que en el tubo de reformador según la invención esté aplicada sobre la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor una cantidad de aluminio tal que la concentración de aluminio en la capa difusiva asciende al menos a 20% en peso, preferiblemente al menos a 30% en peso. Ensayos con materiales han demostrado que, cuando se respetan estas concentraciones de aluminio, se obtiene una protección suficiente frente a la corrosión de las piezas de trabajo dotadas de una capa difusiva de aluminio, a lo largo de más de 8.000 horas de funcionamiento en condiciones de reformado con vapor.

Como alternativa, o adicionalmente, se prefiere que, referido a las dimensiones usuales de los tubos de intercambiador de calor utilizados, se aplica una cantidad de aluminio tal que la concentración de aluminio en la aleación, referida al volumen de metal del tubo de intercambiador de calor revestido, asciende al menos a 4% en peso, preferiblemente al menos a 5% en peso. También con este criterio se obtiene una suficiente resistencia a la corrosión de las piezas de trabajo dotadas de una capa difusiva de aluminio, durante más de 8.000 horas de funcionamiento en condiciones de reformado con vapor, como se ha podido evidenciar por medio de ensayos con materiales.

Se prefiere en particular que el tubo de reformador según la invención esté equipado con un tubo de intercambiador de calor arrollado en forma de hélice, y preferiblemente estén presentes dos tubos de intercambiador de calor que estén dispuestos en forma de una doble hélice en el lecho de catalizador. Esta configuración del tubo de reformador representa un compromiso favorable entre el coste del equipo y las propiedades favorables de transferencia de calor.

En una configuración particular del procedimiento según la invención, en su ejecución se utiliza al menos un tubo de intercambiador de calor en el cual, aquellas zonas de la pared interna cuya temperatura superficial se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C, están dotadas de una capa difusiva de aluminio. A causa del continuo enfriamiento de la corriente gaseosa al atravesar el tubo de intercambiador de calor, debido al intercambio de calor indirecto con la corriente de gas de alimentación que atraviesa el lecho de catalizador, resulta que los intervalos de temperatura mencionados se dan en particular en la

cara interna o la pared interna del tubo de intercambiador de calor, de forma que aquí es particularmente razonable que se dote de una capa protectora contra la corrosión.

En la ejecución del procedimiento según la invención se prefiere dotar de una capa difusiva de aluminio también aquellas superficies de componentes metálicos en contacto con gas, del tubo de reformador, cuyas temperaturas superficiales durante el funcionamiento en condiciones de reformado con vapor establecidas se sitúan en el intervalo de 800 a aproximadamente 400 °C, preferiblemente de 750 a aproximadamente 400 °C, lo más preferiblemente de 720 a aproximadamente 400 °C. Por debajo de aproximadamente 400 °C, la cinética de las reacciones implicadas es tan lenta que la corrosión por pulverización metálica ya no desempeña prácticamente ningún papel en términos de duraciones de servicio técnicamente relevantes y, por tanto, ya no son necesarias medidas de protección contra la corrosión.

En una configuración particular del procedimiento según la invención, la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor está dotada en su totalidad de una capa difusiva de aluminio. Es cierto, como se ha analizado más arriba, que en las zonas de la pared interna del tubo de intercambiador de calor cuya temperatura se sitúa por encima de los intervalos de temperatura mencionados, se da una pérdida comparativamente más rápida de aluminio a causa de la incorporación por difusión al sustrato metálico. Sin embargo, esto no resulta perjudicial desde el punto de vista de la corrosión por pulverización metálica, ya que por encima de los intervalos de temperatura mencionados esta ya no se produce, o lo hace de manera solo secundaria. Además, el coste de fabricación de uno de estos tubos de intercambiador de calor dotados en todo su interior de una capa difusiva de aluminio es menor, ya que no hay que determinar previamente qué zonas de la pared interna deben ser provistas de capa difusiva de aluminio y cuáles, por el contrario, no. Además, se consigue así una elevada flexibilidad para el empleo del tubo de intercambiador de calor, ya que, en caso de modificaciones de las condiciones de reformado, la posición de los intervalos críticos de temperatura en la pared interna del tubo de intercambiador de calor puede variar.

La invención comprende también un horno reformador que comprende paredes revestidas con refractario o guarnecidas de manera refractaria, un techo y un suelo y una cavidad interna así formada, caracterizado por que en la cavidad interna o en una cavidad adjunta que está en comunicación fluidica con la cavidad interna en lo que respecta a los gases de combustión de quemador están dispuestos al menos un tubo de reformador según las reivindicaciones 1 a 8 y al menos un quemador para calentar el tubo de reformador.

En una configuración particular del horno reformador según la invención, el al menos un tubo de reformador está dispuesto en suspensión libre o de manera autoportante en la cavidad interna, estando dispuesta en la cavidad interna la parte del tubo de camisa que envuelve a la cámara de reacción y siendo conducida al menos parcialmente a través del techo o el suelo la parte del tubo de camisa que envuelve a la cámara de salida. En este contexto, "en suspensión libre o de manera autoportante" significa que solamente el extremo del tubo del reformador que comprende la cámara de salida está en contacto mecánico con el techo o el suelo del horno reformador.

Esto resulta particularmente beneficioso, ya que de esta manera se evitan tensiones termomecánicas entre la entrada para la corriente de gas de alimentación y la salida para la corriente de producto de gas de síntesis, que se originan debido a las considerables diferencias de temperatura en los tubos de reformador conocidos en el estado de la técnica. En estos últimos se utilizan, por lo tanto, complejas medidas tales como, por ejemplo, el uso de compensadores de tensión (los denominados "alambres en espiral" o, en inglés, "pigtailes") o cables de tracción, para compensar las tensiones que aparecen y sus efectos negativos, por ejemplo la deformación del tubo de reformador. Esto ya no es necesario con la disposición en suspensión libre o de manera autoportante del tubo de reformador.

En otra configuración preferida del horno reformador según la invención, están dispuestos en la cavidad interna una pluralidad de tubos de reformador y quemadores, de manera que los ejes longitudinales de las llamas producidas por el quemador se orientan paralelamente a los ejes longitudinales de los tubos de reformador. De este modo se puede asegurar que mediante un quemador se calienta uniformemente el tubo de reformador dispuesto en torno al mismo. Además, los ejes de llama que discurren paralelamente aportan calor radiativo a los tubos de reformador en un tramo mayor, y se evita el sobrecalentamiento local de las caras externas de los tubos de reformador.

Ejemplo de realización

A partir de la descripción que sigue de ejemplos de realización y de los dibujos resultarán evidentes desarrollos adicionales, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención. En estos, todas las características descritas y/o representadas gráficamente, solas o en cualquier combinación, forman la invención, con independencia de su combinación en las reivindicaciones o su dependencia.

La única figura, la Figura 1, muestra un tubo de reformador según una forma de realización preferida de la invención.

El tubo 1 de reformador según la invención, representado gráficamente en la Figura 1, se divide en las secciones A (cámara de reacción), B (cámara de salida) y C (conducto colector).

A través del conducto 2 de entrada entra en la cámara A de reacción, dispuesta en la parte superior del tubo 3 de camisa, gas natural desulfurado junto con vapor para reformado. El tubo de camisa está hecho de un acero al níquel-cromo, por ejemplo del tipo G-X45NiCrNbTi3525. La temperatura de entrada del gas de alimentación es

ES 2 739 686 T3

600 °C, y la velocidad espacial, referida al volumen del catalizador, vale típicamente de 4.000 a 5.000 m_N³/(m³ h).

5 En el presente ejemplo de realización, el tubo de reformador está dispuesto verticalmente, con el extremo de tubería abierto del tubo 3 de camisa en la posición superior y calentado desde fuera por medio de quemadores (no representados en la Figura 1). Durante el funcionamiento del tubo de reformador, el extremo de tubería abierto del tubo de camisa se cierra con un dispositivo 4 de cierre, por ejemplo una tapa embridada, que se puede abrir para operaciones de inspección y para llenar o vaciar el catalizador.

10 El gas natural y el vapor para reformado, después de entrar en el tubo de camisa, penetran en el lecho 5 de catalizador, que está formado de partículas de un catalizador de reformado sólido a base de níquel. Las materias primas fluyen luego hacia arriba a través del lecho del catalizador, como se indica con las flechas de flujo. El lecho del catalizador queda retenido en el tubo de camisa por el fondo 6 de separación. Entre el fondo de separación y el lecho de catalizador se encuentra un lecho 7 de cuerpos inertes como soporte para el catalizador.

15 En el catalizador de reformado tiene lugar la reacción endotérmica de reformado con vapor. El gas natural parcialmente transformado que, además de óxidos de carbono e hidrógeno, contiene también metano sin reaccionar, después de dejar el lecho de catalizador entra en un espacio libre 8, que está dispuesto en el extremo 4 de tubería cerrado del tubo de camisa. A continuación, la corriente de gas de alimentación parcialmente transformada entra en el extremo de entrada de los tubos 9 de intercambiador de calor arrollados, dispuestos dentro del lecho de catalizador. La corriente gaseosa que fluye a través de los tubos 9 de intercambiador de calor cede, en contracorriente, una parte de su calor sensible al lecho de catalizador y a la corriente de gas de alimentación que fluye a través del mismo. Los tubos de intercambiador de calor están hechos de aleaciones a base de níquel con buena resistencia frente a la corrosión por pulverización metálica, tales como, por ejemplo, aleación 601, 602 CA, 20 617, 690, 692, 693, HR 160, HR 214, o los denominados materiales multicapa, en los cuales los tubos están revestidos con aleaciones de estaño-níquel o de aluminio-níquel. Adicionalmente, los tubos de intercambiador de calor están dotados en sus caras internas, y preferiblemente también en las caras externas, de una capa difusiva de aluminio como capa protectora contra la corrosión.

25 Tras atravesar los tubos de intercambiador de calor, la corriente de producto de gas de síntesis entra en la cámara B de salida. Para ello, los extremos de salida de ambos tubos 9 de intercambiador de calor son conducidos a través del fondo 6 de separación y quedan así fijados. Desembocan después, por el lado de salida, en el tubo interno 10, lo que constituye la comunicación entre los tubos 9 de intercambiador de calor y el conducto colector 11. El tubo interno está asimismo fabricado de uno de los materiales metálicos antes mencionados, y su pared interna, y preferiblemente también su pared externa, están dotadas de una capa difusiva de aluminio como capa protectora contra la corrosión. Entre la pared externa del tubo interno y la pared interna del tubo de camisa también se puede disponer un material aislante 12 permeable a los gases.

30 El tubo interno 10 está comunicado con el conducto colector 11 (sección C), que en su cara interna está provisto de material aislante 13 y/o un revestimiento 14 resistente a la corrosión, por ejemplo cerámico. A través del conducto colector se evacúa del tubo 1 de reformador la corriente de producto de gas de síntesis, y se envía a la elaboración ulterior. Dependiendo de la finalidad de uso del producto de gas de síntesis, esta puede comprender una conversión de monóxido de carbono, un lavado del gas para separar dióxido de carbono, una adsorción por cambio de presión para separar hidrógeno, y otros pasos de elaboración.

Ejemplo numérico (invención)

40 Se hizo funcionar un tubo de reformador según la invención, en condiciones de reformado con vapor, a lo largo de un período operativo de 8.000 horas de funcionamiento. La temperatura de reformado era 820 °C, la proporción S/C valía 3,6 y la presión de entrada en el tubo de reformador eran 33 bares absolutos. El tubo de reformador estaba equipado con dos tubos de intercambiador de calor arrollados en forma de hélice, que estaban hechos de una aleación a base de níquel y estaban dotados en su pared interna de una capa difusiva de aluminio.

45 Una vez concluido el funcionamiento del reformador se desmontó uno de los tubos de intercambiador de calor y se tomaron muestras del material de su pared interna en distintas secciones longitudinales. Debido al curso de temperatura establecido, las coordenadas de longitud respectivas corresponden a distintas temperaturas estacionarias.

50 Las muestras obtenidas se examinaron metalográficamente en cuanto a su morfología superficial, así como a través de mediciones por SEM/EDS (espectrometría de rayos X dispersiva en energía), para determinar el grosor y la composición de la capa difusiva de aluminio. En ninguna de las muestras obtenidas se observaron indicios de corrosión por pulverización metálica. En particular, no se observó corrosión por picadura ni tampoco la aparición de grietas en la capa protectora.

55 En la Tabla 1 se reúnen los grosores de capa y contenidos medios de aluminio en la capa protectora así medidos. Como se desprende de la Tabla, por encima de 673 °C, y en particular por encima de 818 °C, en las condiciones de funcionamiento antes indicadas se observa un claro incremento del grosor de la capa difusiva de aluminio, con una disminución simultánea de los contenidos medios de aluminio en esta capa.

Tabla 1: Grosos de capa y contenidos medios de aluminio en la capa protectora para muestras procedentes de distintas secciones de la cara interna de un tubo de intercambiador de calor tras 8.000 horas de funcionamiento en condiciones de reformado con vapor

Temperatura °C	Grosor de capa μm	Contenido medio de Al % en peso
627	143	34
650	149	
673	149	
696	174	
725	170	
740	177	
818	254	21

- 5 Se analizaron con más detenimiento en cuanto a su estructura horizontal de capas las dos muestras obtenidas a 627 °C y 818 °C. En la Tabla 2 se reúnen los contenidos locales de aluminio así obtenidos, en función de la distancia a la superficie (profundidad).

Se puede apreciar claramente que la temperatura superficial más alta conduce a una expansión o aumento del grosor de la capa difusiva de aluminio, disminuyendo el contenido de aluminio dentro de los primeros 100 μm. Solamente aumenta el contenido de Al que se mide directamente en la superficie.

- 10 Tabla 2: Contenidos locales de aluminio en función de la distancia a la superficie (profundidad) en el interior de la pieza de trabajo para muestras obtenidas a 627 °C y 818 °C

	Muestra a T = 627 °C	Muestra a T = 818 °C
Profundidad μm	Contenido local de Al % en peso	Contenido local de Al % en peso
0	25	37
25	35	24
50	37	23
75	35	22
100	34	20
125	20	20
150	4	19
175	0	17
200	0	4
225	0	6
250	0	3
Valor medio	34	21

En la Tabla 3 se reúnen las temperaturas de Boudouard calculadas durante el funcionamiento de la instalación de reformado con vapor para distintas proporciones S/C y temperaturas de reformado. La temperatura de Boudouard es la temperatura definida como aquella en la cual la actividad según la ecuación (2a) es igual a uno.

- 15 Como se desprende de la Tabla 3, la temperatura de Boudouard aumenta cuando la proporción S/C crece y la temperatura de reformado disminuye. Por encima de la temperatura de Boudouard respectiva, es decir, cuando la actividad según la ecuación (2a) es menor que uno, ya no se da corrosión por pulverización metálica en magnitud apreciable, ya que no existe potencial termodinámico para ello.

- 20 Tabla 3: Temperatura de Boudouard durante el funcionamiento de la instalación de reformado con vapor para distintas proporciones S/C y temperaturas de reformado

	S/C	Temperatura de reformado °C	Temperatura de Boudouard °C
caso 1	3,1	900	783
caso 2	3,3	870	763
caso 3	3,5	840	742
caso 4	3,8	810	718
caso 5	4,1	780	693

Ejemplo comparativo

Se hizo funcionar un tubo de reformador, a lo largo de un período operativo de 8.000 horas de funcionamiento, en las mismas condiciones de reformado con vapor que en el ejemplo numérico según la invención. El tubo de reformador estaba equipado con dos tubos de intercambiador de calor arrollados en forma de hélice, sin capa difusiva de aluminio.

Una vez concluido el funcionamiento del reformador se desmontó nuevamente uno de los tubos de intercambiador de calor y se tomaron muestras del material de su pared interna en distintas secciones longitudinales que, debido al curso de temperatura establecido, corresponden a distintas temperaturas estacionarias. Por tanto, las muestras obtenidas correspondían a las temperaturas que se indican a continuación, en donde se indica entre corchetes la respectiva actividad de Boudouard según la ecuación (2b):

623 °C (9,8), 644 °C (5,8), 663 °C (3,7), 685 °C (2,2), 696 °C (1,7), 706 °C (1,3)

También se examinaron metalográficamente estas muestras en cuanto a su morfología superficial. En este caso todas las muestras presentaban indicios de corrosión claramente reconocibles, disminuyendo la tendencia a la corrosión al aumentar la temperatura, en consonancia con la actividad de Boudouard, que disminuye en el mismo sentido. La muestra correspondiente a 623 °C presentaba una corrosión extremadamente intensa, mientras que, por el contrario, la muestra correspondiente a 706 °C presentaba solo una corrosión insignificante.

A temperaturas aún más elevadas, en las cuales la actividad de Boudouard desciende por debajo de 1, ya no hay que contar, por lo tanto, con una significativa corrosión por pulverización metálica.

Aplicabilidad industrial

Con la invención se propone un tubo de reformador, que posibilita un intercambio de calor interno entre el gas de alimentación y el gas producto parcialmente transformado en productos de gas de síntesis, con lo cual se obtienen ventajas en términos de consumo de energía durante el uso del tubo de reformador. Al dotar, según la invención, al tubo de reformador con una capa difusiva de aluminio como capa protectora contra la corrosión, se hace posible contrarrestar eficazmente la corrosión por pulverización metálica si, en particular, los componentes metálicos y zonas del tubo de reformador cuya temperatura superficial se sitúa en los intervalos críticos mencionados. Con ello se obtiene una posible mayor duración de funcionamiento del tubo de reformador y, por consiguiente, ventajas económicas. Por otra parte, ya no es necesaria una protección anticorrosiva para zonas del tubo de reformador cuya temperatura superficial se sitúa por encima de los intervalos críticos mencionados, con lo que se pueden ahorrar gastos en el costoso tratamiento del material.

Lista de símbolos referencias

- [1] Tubo de reformador
- [2] Conducción de entrada
- [3] Tubo de camisa
- [4] Dispositivo de cierre
- [5] Lecho de catalizador
- [6] Fondo de separación
- [7] Lecho de cuerpos inertes.
- [8] Espacio libre
- [9] Tubos de intercambiador de calor
- [10] Tubo interno

- [11] Conducto colector
- [12] Capa aislante
- [13] Capa aislante
- [14] Revestimiento
- 5 [A] Cámara de reacción
- [B] Cámara de salida
- [C] Conducto colector

REIVINDICACIONES

1. Tubo de reformador para transformar materias primas que contienen hidrocarburo, preferiblemente gas natural, en un producto de gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno, en condiciones de reformado con vapor, que comprende
- 5 (a) un tubo de camisa externo, que soporta presión, estando el tubo de camisa dividido por un fondo de separación en una cámara de reacción y una cámara de salida, y siendo la cámara de reacción calefactable desde fuera,
- (b) un lecho de un catalizador sólido, activo para el reformado con vapor, dispuesto en la cámara de reacción,
- (c) una entrada dispuesta en la región de la cámara de reacción para la corriente de gas de alimentación que contiene materia prima, estando la entrada de la corriente de gas de alimentación en comunicación fluidica con el lecho de catalizador,
- 10 (d) al menos un tubo de intercambiador de calor dispuesto dentro de la cámara de reacción y dentro del lecho de catalizador, cuyo extremo de entrada está en comunicación fluidica con el lecho de catalizador y cuyo extremo de salida está en comunicación fluidica con la cámara de salida, atravesando la corriente de gas de alimentación, después de entrar en la cámara de reacción, primeramente el lecho de catalizador y a continuación, en contracorriente, el tubo de intercambiador de calor, y enfriándose allí de manera continua, y estando el tubo de intercambiador de calor en una relación de intercambio térmico con el lecho de catalizador y la corriente de gas de alimentación que lo atraviesa,
- 15 (e) un conducto colector para el producto de gas de síntesis, que está en comunicación fluidica con la cámara de salida,
- 20 caracterizado por que los componentes metálicos del tubo de reformador que están en contacto con gas están constituidos por una aleación a base de níquel y aquellas superficies en contacto con gas, cuya temperatura durante el funcionamiento en condiciones de reformado con vapor establecidas se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C, están dotadas de una capa difusiva de aluminio.
- 25 2. Tubo de reformador según la reivindicación 1, caracterizado por que están dotadas de una capa difusiva de aluminio aquellas zonas de la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor cuya temperatura superficial se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C.
3. Tubo de reformador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor está dotada en su totalidad de una capa difusiva de aluminio.
- 30 4. Tubo de reformador según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que están dotadas de una capa difusiva de aluminio también aquellas superficies de componentes metálicos en contacto con gas, del tubo de reformador, cuyas temperaturas superficiales durante el funcionamiento en condiciones de reformado con vapor establecidas se sitúan en el intervalo de 800 a aproximadamente 400 °C, preferiblemente de 750 a aproximadamente 400 °C, lo más preferiblemente de 720 a aproximadamente 400 °C.
- 35 5. Tubo de reformador según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el al menos un tubo de intercambiador de calor se compone de una aleación a base de níquel y está dotado en la cara interna y en la cara externa de una capa difusiva de aluminio.
- 40 6. Tubo de reformador según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que sobre la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor esté aplicada una cantidad de aluminio tal que la concentración de aluminio en la capa difusiva asciende al menos a 20% en peso, preferiblemente al menos a 30% en peso.
7. Tubo de reformador según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el al menos un tubo de intercambiador de calor está arrollado en forma de hélice en al menos una parte de su longitud.
8. Tubo de reformador según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que están dispuestos al menos dos tubos de intercambiador de calor dentro del lecho de catalizador.
- 45 9. Procedimiento para producir gas de síntesis mediante reformado con vapor de materias primas que contienen hidrocarburo, preferiblemente gas natural, en condiciones de reformado con vapor en presencia de un catalizador sólido activo para el reformado con vapor, que comprende los pasos siguientes:
- 50 (a) proporcionar una corriente de gas de alimentación que contiene la materia prima y añadir vapor para reformado, originándose a partir de la relación molar entre la cantidad de vapor para reformado aportada y el carbono presente en la materia prima, una proporción vapor/carbono S/C,
- (b) transformar catalíticamente la materia prima, en condiciones de reformado con vapor, para dar un producto de gas de síntesis que contiene óxidos de carbono e hidrógeno,

(c) evacuar y opcionalmente elaborar el producto de gas de síntesis,

- 5 caracterizado por que la conversión catalítica del paso (b) tiene lugar en un tubo de reformador según la reivindicación 1, en condiciones de reformado con vapor establecidas, en particular en cuanto a la proporción vapor/carbono S/C y la temperatura de reformado, estando constituidos por una aleación a base de níquel los componentes metálicos del tubo de reformador en contacto con gas, y estando dotadas de una capa difusiva de aluminio aquellas superficies en contacto con gas cuya temperatura durante el funcionamiento se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C.
- 10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que están dotadas de una capa difusiva de aluminio aquellas zonas de la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor cuya temperatura superficial se sitúa entre 650 y 800 °C, preferiblemente entre 680 y 750 °C, lo más preferiblemente entre 690 y 720 °C.
- 15 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que están dotadas de una capa difusiva de aluminio también aquellas superficies de componentes metálicos en contacto con gas, del tubo de reformador, cuyas temperaturas superficiales durante el funcionamiento en condiciones de reformado con vapor establecidas se sitúan en el intervalo de 800 a 400 °C, preferiblemente de 750 a 400 °C, lo más preferiblemente de 720 a 400 °C.
- 20 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la pared interna del al menos un tubo de intercambiador de calor está dotada en su totalidad de una capa difusiva de aluminio.
- 25 13. Horno reformador que comprende paredes revestidas con refractario o guarnecidas de manera refractaria, un techo y un suelo y una cavidad interna así formada, caracterizado por que en la cavidad interna o en una cavidad adjunta que está en comunicación fluidica con la cavidad interna en lo que respecta a los gases de combustión de quemador están dispuestos al menos un tubo de reformador según las reivindicaciones 1 a 8 y al menos un quemador para calentar el tubo de reformador.
14. Horno reformador según la reivindicación 13, caracterizado por que el al menos un tubo de reformador está dispuesto en suspensión libre o de manera autoportante en la cavidad interna, estando dispuesta en la cavidad interna la parte del tubo de camisa que envuelve a la cámara de reacción y siendo conducida al menos parcialmente a través del techo o del piso la parte del tubo de camisa que envuelve a la cámara de salida.
15. Horno reformador según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que están dispuestos en la cavidad interna una pluralidad de tubos de reformador y quemadores, y por que los ejes longitudinales de las llamas producidas por el quemador se orientan paralelamente a los ejes longitudinales de los tubos de reformador.

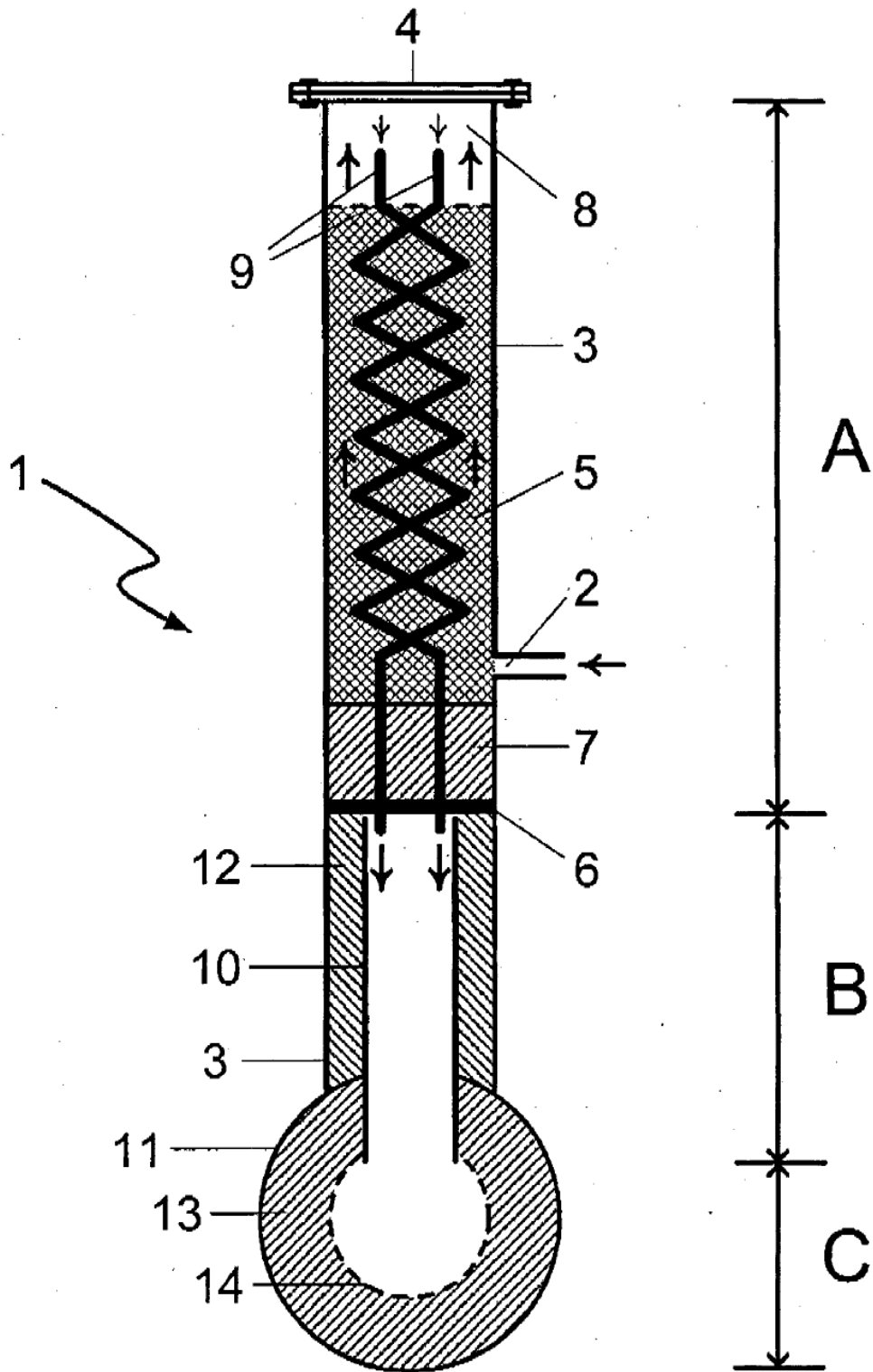


Fig. 1