

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 725**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

B01J 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2011 PCT/FR2011/000364**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO11148068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2011 E 11743259 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 2576435**

54 Título: **Reactor para el reformado autotérmico del gasoil**

30 Prioridad:

25.05.2010 FR 1002178

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

20.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOYER, CHRISTOPHE;
NASTOLL, WILLI;
GIROUDIERE, FABRICE;
RETHORE, SYLVAIN;
CALVEZ, JEAN y
PENNARGUEAR, YVES**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 743 725 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

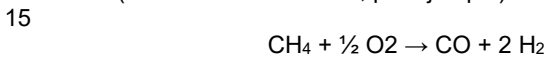
Reactor para el reformado autotérmico del gasoil

5 Campo técnico de la invención

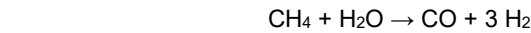
La invención se sitúa en el campo de la producción de hidrógeno por reformado de una carga hidrocarbonada.

10 Para la producción de hidrógeno a partir de un combustible hidrocarbonado se utilizan diversos procedimientos de reformado, ya descritos en la técnica anterior:

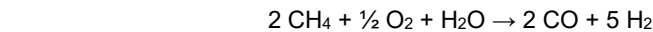
- la oxidación parcial (POX para Partial Oxydation según la terminología anglosajona) es una reacción exotérmica a veces catalizada que produce hidrógeno (H₂) por reacción entre la carga hidrocarbonada y el oxígeno (O₂): (en el caso del metano, por ejemplo)



- el reformado de vapor (SMR para Steam Reforming según la terminología anglosajona) es una reacción endotérmica que también es catalítica y produce hidrógeno por reacción de la carga hidrocarbonada con agua (H₂O): (en el caso del metano, por ejemplo)



- el reformado autotérmico (ATR para Autothermal Reforming según la terminología anglosajona) es el acoplamiento de la reacción de oxidación parcial y del reformado con vapor: (en el caso del metano, por ejemplo).



30 Dado que la exotermicidad de la oxidación parcial compensa la endotermicidad del reformado con vapor, un reformador autotérmico puede ser adiabático, aparte de las pérdidas térmicas. Por lo tanto, este modus operandi es importante para la gestión de la energía. A la salida de una unidad de reformado, el gas efluente rico en hidrógeno contiene muchas impurezas, en particular monóxido de carbono (CO). Esto es particularmente molesto ya que envenena el catalizador de pilas de combustible. Por esta razón, se suele instalar una unidad de separación y purificación para extraer el hidrógeno puro.

35 Normalmente, los procedimientos de producción de hidrógeno por reformado de una carga hidrocarbonada se implementan a una presión comprendida entre 1 y 40 bar. Cabe recordar que 1 bar equivale a 100 kPa. De hecho, la reacción de reformado tiene un mejor rendimiento ante estas presiones.

40 Sin embargo, en algunas situaciones, es necesario operar una instalación de reformado con una presión más alta. Este es el caso, por ejemplo, cuando la instalación funciona en un entorno confinado. Puede tratarse de vehículos que se desplazan bajo el agua, pero también vehículos espaciales, o vehículos dedicados a situaciones de emergencia en entornos peligrosos, por ejemplo en minas.

45 Además, las instalaciones que funcionan en un ambiente confinado generalmente carecen de aire. Por consiguiente, el procedimiento de producción de hidrógeno debe ser anaeróbico, es decir, capaz de funcionar en ausencia de aire. Por lo tanto, el procedimiento está diseñado para funcionar con una fuente de oxígeno puro. El oxígeno puro es costoso de producir, debe ser ahorrado lo máximo posible.

50 Estas limitaciones deben tenerse en cuenta en el diseño de todo el sistema de producción de hidrógeno, pero más particularmente en el diseño del propio reactor de reformado.

55 En el contexto de la implementación de la reacción de reformado autotérmico catalítico de una carga hidrocarbonada, se realizarán las siguientes funciones antes de entrar en la zona catalítica del reactor donde se produce la reacción:

- la vaporización de la carga hidrocarbonada si la misma es líquida;
- la mezcla eficaz de los compuestos de la reacción, es decir, la carga hidrocarbonada, el oxidante y el vapor;
- la distribución de los flujos de la mezcla de manera homogénea por toda la sección de la zona catalítica del reactor.

60 Generalmente es preferible realizar estas tres funciones en el recinto del reactor para limitar las pérdidas térmicas y aumentar la compacidad.

65

Las acciones de mezcla y distribución deben llevarse a cabo en un tiempo limitado para evitar que la reacción de combustión se inicie demasiado pronto aguas arriba de la zona catalítica. Si la mezcla carga/oxidante/vapor se somete a una temperatura demasiado alta durante demasiado tiempo, puede producirse un fenómeno de autoignición y precombustión de la carga hidrocarbonada aguas arriba de la zona catalítica del reactor de reformado autotérmico. La carga hidrocarbonada puede descomponerse o transformarse para formar productos más pesados que ya no pueden ser reformados con hidrógeno. El rendimiento de hidrógeno se degrada; se forma hollín, lo que también conlleva el riesgo de obstrucción del lecho catalítico.

Este fenómeno, bien conocido por el experto en la materia, se amplifica aquí por la elevada presión dentro del reactor, es decir, comprendida entre 40 y 70 bar, y posiblemente por el hecho de que el flujo oxidante utilizado es oxígeno puro, y no aire. A alta presión y en presencia de oxígeno puro, se facilita la autoignición.

El problema a resolver consiste en llevar a cabo la mezcla de los reactivos (carga hidrocarbonada, oxígeno puro y vapor de agua) y distribuirlos en un tiempo de residencia muy corto para que permanezcan por debajo del periodo de autoignición, que a su vez es muy corto, es decir, inferior a 100 ms, o incluso inferior a 10 ms. Estos tiempos tan cortos no permiten el uso de sistemas convencionales para la mezcla y la distribución de reactivos.

Técnica anterior

Los medios convencionales para mezclar y distribuir flujos reactivos consisten en usar sistemas mezcladores en línea para mezclar los diferentes reactivos y luego usar un sistema distribuidor para distribuir de manera homogénea la mezcla en toda la sección del reactor.

Los mezcladores en línea están generalmente compuestos de obstáculos dispuestos de manera estructurada, o no estructurada, de manera que las diferentes corrientes se cruzan en el conducto y con el objetivo de generar turbulencia y recirculación local para tener una buena mezcla a escala local.

Los sistemas de distribución para corrientes monofásicas se componen generalmente de sistemas que generan una caída de presión significativa en la entrada del reactor (rejillas, placa perforada, etc.). En la corriente multifásica, los sistemas se componen generalmente de tubos para el paso de la fase gaseosa, y de orificios o ranuras para el paso del líquido situados en la placa que soporta estos tubos o situados a lo largo de los tubos.

Las patentes US 4 865 820, US 2002/0142199 y US 4 166 834 describen modos de inyección y mezcla de reactivos gaseosos y de distribución de la mezcla obtenida en la entrada del reactor sin especificar si estos sistemas son adecuados para controlar tiempos de residencia muy cortos de la mezcla aguas arriba de la zona catalítica. Según estos sistemas, es posible realizar las operaciones de mezcla y distribución aguas arriba de la zona catalítica, lo que no siempre es posible cuando los tiempos máximos de residencia son muy cortos.

El documento US 2008/0011250 describe una cámara de mezcla para un reactor de reformado en la que el líquido se introduce por medio de un inyector o boquilla ("nozzle"), el vapor de agua se introduce en una primera sección de la cámara de mezcla y el agente oxidante se introduce en una segunda sección de dicha cámara. En este documento no se menciona ninguna inyección tangencial de vapor de agua, ni ningún movimiento de "remolino".

El documento US 5 980 596 también describe un procedimiento de reformado autotérmico con un reactor que comprende una red multipuntos de inyectores.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de reformado autotérmico de una carga hidrocarbonada en un reactor de reformado catalítico a una presión comprendida entre 40 y 70 bar, que comprende las etapas que consisten en:

a) mezclar la carga hidrocarbonada y el vapor de agua, y vaporizar la carga hidrocarbonada si aún no se ha vaporizado, siendo dicha carga inyectada en la entrada del reactor en forma de un chorro de gotas a lo largo del eje del reactor a través de una boquilla única, y siendo el vapor de agua inyectado tangencialmente en la pared del reactor en la parte superior cilíndrica de la cámara de mezcla por el conducto, siendo las velocidades a nivel de inyección de vapor comprendidas entre 5 y 20 m/s, de forma que se cree un movimiento de "remolino" dentro de la cámara de mezcla en una zona con un diámetro comprendido entre 0,5 y 0,8 veces el diámetro del reactor, estando un conducto divergente dispuesto para conectar la zona de corriente en la que se produce la corriente de remolino y el resto del reactor;

a') distribuir homogéneamente la mezcla obtenida en la etapa a) en la sección del reactor de reformado antes de redistribuirse según la etapa b), por medio de una empaquetadura,

b) redistribuir la mezcla vaporizada carga hidrocarbonada/agua en la sección del reactor de reformado mediante una red multipuntos de inyectores, con una densidad de inyectores en la red comprendida entre 300 y 2000 inyectores por metro cuadrado, y siendo un inyector constituido por un tubo recto orientado a lo largo del eje del reactor, que pasa por la cámara de inyección y que posee un extremo superior situado en la cámara de mezcla,

una sección convergente, orificios y un extremo inferior, siendo la porción del tubo recto entre los orificios y el extremo cilíndrico y del mismo diámetro que el cuello convergente, y siendo la relación entre la superficie del interior de los inyectores a la superficie total del reactor, tomada a nivel de la sección del reactor correspondiente al extremo superior de los inyectores, comprendida entre 1 % y 20 %, la mezcla predistribuida obtenida en la

etapa b) circula en el tubo concéntrico;
c) inyectar un flujo oxidante gaseoso, preferentemente oxígeno puro, en los tubos a través de un conducto en la mezcla predistribuida de la etapa b) a través de los orificios, el flujo de gas oxidante, por una parte y, la mezcla vaporizada carga hidrocarbonada/agua, por otra parte, se mezclan en la porción del tubo recto comprendida entre los orificios y el extremo inferior;

d) distribuir, en presencia de un catalizador de reformado autotérmico, la mezcla obtenida en la etapa c) de manera homogénea sobre la sección del reactor de reformado por medio de una empaquetadura;

e) reformar la mezcla distribuida en la etapa (d) en la zona catalítica del reactor de reformado, estando dicha zona catalítica constituida por monolitos catalíticos, preferentemente varios tramos de monolitos catalíticos superpuestos entre sí, siendo los espacios entre las secciones comprendidos preferentemente entre 2 y 10 mm, procedimiento de reformado caracterizado por que todas las etapas anteriores se realizan en el interior del recinto del reactor de reformado que comprende:

- un tabique exterior resistente a altas diferencias de presión comprendidas entre 40 y 70 bar, y
- un tabique interior resistente a temperaturas comprendidas entre 700 y 1000 °C,

el espacio entre los dos tabiques definen así alrededor de la zona catalítica del reactor una envoltura llena de vapor de agua a una presión comprendida entre 40 y 70 bar y a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un esquema que representa una variante A que no forma parte de la invención y una variante B de los inyectores aplicados en el procedimiento de reformado según la invención.

La figura 2 es un esquema que representa una variante preferida de realización del procedimiento según la invención.

La figura 3 es un gráfico que representa los tiempos de residencia, en segundos, de las gotas de diésel a la salida de la boquilla de inyección, según el ejemplo.

La figura 4 es un gráfico que representa las concentraciones de diésel en la corriente en algunas partes del reactor, según el ejemplo.

Descripción detallada

La invención es adecuada para el reformado autotérmico de cargas hidrocarbonadas. La carga hidrocarbonada según la invención puede ser líquida o gaseosa. Puede tratarse de hidrocarburos, cortes petrolíferos o de alcohol, como metanol, etanol o bioetanol, o mezclas de los mismos. Preferentemente, la carga hidrocarbonada reformada en el procedimiento según la invención se selecciona entre cortes petrolíferos, más preferentemente entre cortes de gasoil, e incluso más preferentemente entre gasoil ligero o procedentes del procedimiento Fischer-Tropsch.

La reacción de reformado implementada en el procedimiento según la presente invención es autotérmica. Los reactivos necesarios para la reacción son, por tanto, la carga hidrocarbonada, un oxidante y agua.

Algunas cargas hidrocarbonadas pueden contener compuestos de azufre o compuestos olorosos añadidos intencionadamente por razones de seguridad o legales. Estos pueden deteriorar los catalizadores presentes en la instalación. Por lo tanto, es habitual que el experto en la materia purifique la carga hidrocarbonada antes de su uso, por ejemplo, utilizando una unidad de purificación. El procedimiento según la invención puede, por tanto, comprender una etapa adicional, precedente a la etapa (a) que consiste en la purificación, en particular desulfuración, de la carga hidrocarbonada.

La etapa (a) del procedimiento según la invención consiste en mezclar la carga hidrocarbonada y el vapor de agua, y vaporizar la carga hidrocarbonada si no está ya vaporizada.

La etapa (a) se realiza en una cámara de mezcla. Se sitúa en la parte superior del reactor de reformado.

El procedimiento de reformado según la invención funciona a una presión elevada, es decir, a una presión comprendida entre 40 y 70 bar, preferentemente entre 45 y 60 bar, más preferentemente entre 50 y 60 bar. A esta presión, la temperatura de saturación del agua se comprende entre 250 y 280 °C.

El procedimiento según la invención puede comprender una etapa adicional, precedente a la etapa (a) que consiste en calentar la carga hidrocarbonada hasta una temperatura comprendida entre 200 y 300 °C. Sin embargo, se evitan temperaturas de entrada más elevadas para limitar las reacciones de craqueo térmico o de pirólisis de la carga hidrocarbonada. Dependiendo de la carga hidrocarbonada elegida, puede presentarse en forma líquida o en forma

de vapor.

El procedimiento según la invención puede comprender también una etapa adicional, precedente a la etapa (a) que consiste en calentar el agua a una temperatura comprendida entre 400 °C y 600 °C, más preferentemente entre 450 °C y 550 °C. A la presión de procedimiento, comprendida entre 40 y 70 bar, el agua se calienta preferentemente en forma de vapor sobrecalentado antes de entrar en el reactor de reformado. Esto permite una vaporización total de la carga hidrocarbonada sin que se produzca un fenómeno de recondensación.

Si la carga hidrocarbonada no está completamente vaporizada cuando entra en el reactor de reformado, la vaporización se realizará durante la etapa (a) del procedimiento según la invención.

Según la presente invención, la carga hidrocarbonada se inyecta durante la etapa (a) en la entrada del reactor en la forma de un chorro de gotas a lo largo del eje del reactor. La inyección de la carga hidrocarbonada se realiza mediante una boquilla única. Este tipo de boquilla es bien conocido por el experto en la materia. La energía de la corriente líquida bajo presión se utiliza para favorecer su pulverización a través de un canal capilar. Según esta variante de la invención, un jet de gotitas es así creado y dispersado a lo largo de un cono sólido o hueco. El diámetro de este cono, al nivel de la trayectoria máxima de las gotas antes de su vaporización, es preferentemente inferior al diámetro mínimo de la cámara de mezcla del reactor en la que se forma dicho cono. Además, el tamaño de las gotas está preferentemente comprendido entre 10 µm (micrómetro) y 1 mm y preferentemente entre 10 y 200 µm (micrómetro). El experto en la materia sabe cómo utilizar este tipo de boquilla para lograr el diámetro del cono y el tamaño de gota requeridos.

El vapor de agua utilizado en la etapa (a) se inyecta tangencialmente en la pared del reactor. Las velocidades de inyección de vapor están comprendidas entre 5 y 20 m/s. El procedimiento según la invención hace posible crear un movimiento de remolino longitudinal (denominado "swirl" en inglés) de la corriente de vapor dentro de la cámara de mezcla. Este movimiento contribuye a favorecer el contacto y el intercambio térmico entre el vapor y la carga hidrocarbonada, que entra preferentemente en forma de cono de gotas a lo largo del eje del reactor, y también contribuye a la mezcla entre el vapor y la carga hidrocarbonada vaporizada en la escala de sección del reactor. La corriente de remolino se crea, dentro de la cámara de mezcla, en una zona con un diámetro menor que el diámetro del reactor, entre 0,5 y 0,8 veces el diámetro del reactor, con el fin de acelerar la corriente. Se proporciona un conducto divergente para conectar la zona cilíndrica donde tiene lugar la corriente de remolino y el resto del reactor.

La mezcla obtenida en la etapa (a) del procedimiento según la presente invención es distribuida de manera homogénea sobre la sección del reactor de reformado antes de ser predistribuida según la etapa (b). Esta distribución homogénea de la mezcla obtenida en la etapa (a) se asegura pasando a través de una empaquetadura, por ejemplo de tipo estructurado o no estructurado. Dicha empaquetadura se coloca, por ejemplo, a la salida de la cámara de mezcla. Permite distribuir la mezcla agua/carga hidrocarbonada en toda la sección del reactor. Además, se utiliza una corriente de remolino, la empaquetadura permite romper el vórtice creado por la corriente y orientar los caudales principalmente a lo largo del eje del reactor. Finalmente, la empaquetadura permite aumentar el contacto entre el agua y la carga hidrocarbonada no vaporizada que fluirá en forma de películas líquidas, completando así su vaporización si es necesario.

La etapa (b) del procedimiento de reformado según la presente invención consiste en predistribuir la mezcla vaporizada carga hidrocarbonada/agua en la sección del reactor de reformado usando una red multipuntos de inyectores.

La densidad de los inyectores en la red multipuntos de la etapa (b) está comprendida entre 300 y 2000 inyectores por metro cuadrado.

Preferentemente, los inyectores tienen una sección esférica, y su diámetro interno está preferentemente comprendido entre 2 y 50 mm, más preferentemente entre 2 y 20 mm, e incluso más preferentemente entre 2 y 10 mm. Considerando que la sección del reactor está situada en el extremo superior de los inyectores, la relación de la superficie del interior de los inyectores a la superficie total del reactor se comprende entre 1 % y 20 %. La etapa (c) del procedimiento según la presente invención consiste en inyectar un flujo oxidante de gas en la mezcla predistribuida de la etapa (b) en los inyectores de la etapa (b).

El oxidante según la presente invención puede ser oxígeno puro, aire o aire enriquecido con oxígeno. En el sentido de la presente invención, se entiende por "flujo de oxígeno puro" un flujo que contiene al menos 95 % en volumen de oxígeno, preferentemente un porcentaje en volumen de oxígeno comprendido entre 98 y 100 %, preferentemente comprendido entre 99 y 100 %. Preferentemente, el oxidante utilizado en la presente invención es oxígeno puro.

El procedimiento según la invención puede comprender una etapa adicional, precedente a la etapa (c) que consiste en calentar el oxidante hasta una temperatura comprendida entre 250 y 300 °C.

Los inyectores según la presente invención cumplen con dos funciones: Por una parte, sirven para predistribuir puntualmente la mezcla agua/carga hidrocarbonada y, por otra parte, permiten la inyección muy rápida del oxidante

en esta mezcla.

Preferentemente, el flujo oxidante se inyecta lateralmente en una cámara de inyección, que es atravesada por los inyectores.

5 Según una variante que no forma parte de la invención, los inyectores pueden consistir, cada uno, en un tubo Venturi orientado a lo largo del eje del reactor y en un tubo concéntrico, dentro del tubo Venturi, cuyo extremo inferior está situado en el cuello Venturi, la mezcla predistribuida obtenida en la etapa b) circula por el tubo concéntrico y el flujo oxidante se inyecta lateralmente en un volumen anular situado entre un tubo Venturi y el tubo concéntrico y los flujos se mezclan en el cuello de Venturi. Esta variante de los inyectores se representa en la figura 1(A).

15 En la figura 1(A), el inyector está constituido por un tubo Venturi 1 y por un tubo concéntrico recto 2, que se sitúa dentro del tubo Venturi 1. El extremo inferior 3 del tubo concéntrico 2 se encuentra en el cuello de Venturi 4. Es al nivel del cuello de Venturi 4 que el caudal de los flujos es el más rápido. El extremo superior 5 del tubo concéntrico 2 se sitúa en la cámara de mezcla. Así, la mezcla agua/carga hidrocarbonada se predistribuye en tantos puntos como inyectores haya. La mezcla así predistribuida entra en el tubo concéntrico 2 por su extremo superior 5, y circula por el tubo concéntrico 2 hasta su extremo inferior 3, situado en el cuello de Venturi 4. El flujo oxidante se inyecta lateralmente en la cámara de inyección 6, a través del conducto 7 que pasa a través de la pared del reactor. El extremo superior 9 del tubo Venturi 1 se comunica con la cámara de inyección 6. El flujo oxidante se encuentra por lo tanto en un volumen anular 8 situado entre el tubo Venturi 1 y el tubo concéntrico 2. El flujo oxidante y la mezcla de agua/carga hidrocarbonada predistribuida se mezclan en el cuello de Venturi 4. A la salida del cuello de Venturi 4, un divergente 10 permite mejorar la mezcla y aumentar su superficie de distribución.

25 Según la variante implementada en el procedimiento de reformado según la invención, los inyectores consisten, cada uno, en un tubo recto orientado a lo largo del eje del reactor con orificios, y una sección convergente, circulando la mezcla predistribuida obtenida en la etapa (b) por dicho tubo y el flujo oxidante es inyectado lateralmente por dichos orificios. Esta variante de los inyectores se representa en la figura 1(B).

30 En la figura 1(B), el inyector está constituido por un tubo recto 11, orientado a lo largo del eje del reactor, que posee una sección convergente 12, y uno o más orificios 13. El extremo superior 14 del tubo recto 11 se sitúa en la cámara de mezcla. Así, la mezcla de agua/carga hidrocarbonada se predistribuye en tantos puntos como inyectores haya. La mezcla así predistribuida entra en el tubo recto 11 por su extremo superior 14, y circula por el tubo recto 11 hasta la sección donde se sitúan el orificio u orificios 13, y luego hasta su extremo inferior 15. El flujo oxidante se inyecta lateralmente en la cámara de inyección 15, a través del conducto 17 que atraviesa la pared del reactor. La mezcla del flujo oxidante con la mezcla de agua/carga hidrocarbonada predistribuida se realiza por cizallamiento entre la corriente axial de la mezcla de agua/carga hidrocarbonada y la corriente lateral del flujo oxidante desde el o los orificios 13. Para maximizar la energía turbulenta en la zona de cizallamiento, en la que el o los agujeros están situados en el cuello del convergente 12. Entre el o los orificios 13 y el extremo inferior 15 del tubo recto 11, el tubo es cilíndrico con la misma sección que el cuello convergente, para minimizar el tiempo de residencia, así como las distancias de difusión radial de la corriente para favorecer la mezcla. Puede estar provisto de una sección divergente de ángulo máximo de 15° cuando el tiempo de residencia lo permita (variante no representada). La divergencia permite, si está presente, mejorar la mezcla y aumentar su superficie de distribución. Al ser el tubo recto cilíndrico entre el o los orificios 13 y el extremo inferior 15, el diámetro y la longitud de este cilindro son determinados por el experto en la materia para encontrar un compromiso entre una buena eficiencia de mezcla y un tiempo de residencia corto.

Además, según una u otra de las variantes de los inyectores, se puede implementar un dispositivo creador de caída de presión en los inyectores para evitar que el incremento de la mezcla en el flujo oxidante. Este dispositivo puede ser, por ejemplo, un diafragma o un material poroso compatible con los fluidos en cuestión.

Independientemente del tipo de inyector elegido, es posible que el extremo inferior de los inyectores comprenda un divergente. No obstante, considerando la sección del reactor situada en el extremo inferior del divergente, la relación de la superficie del interior de los divergentes a la superficie total del reactor es preferentemente inferior a 50%, más preferentemente comprendida entre 5 % y 50 %, incluso más preferentemente comprendida entre 10 % y 50 %.

La etapa (d) del procedimiento según la presente invención consiste en distribuir, en presencia de un catalizador de reformado autotérmico, la mezcla obtenida en la etapa (c) de manera homogénea sobre la sección del reactor de reformado. De hecho, las limitaciones en los tiempos de residencia de los reactivos después de su mezcla realizada en la etapa (c) no permiten que los inyectores estén muy cerca unos de otros y cubran una gran parte de la sección del reactor. Para asegurar una buena distribución de la mezcla reactiva sobre toda la superficie del reactor, es necesario distribuir radialmente el chorro de los inyectores. Este paso de distribución (d) se implementa en un área de distribución.

La etapa de distribución (d) se realiza en presencia de un catalizador de reformado autotérmico, que permite que comience la reacción de reformado. De este modo, los riesgos de autoignición de la mezcla son limitados y, en caso

de ignición, el frente de la llama está limitado en su propagación debido a la presencia de un dispositivo de distribución cuyo diámetro hidráulico de los pasos fluidos es muy pequeño, preferentemente inferior a 2 mm, e incluso preferentemente inferior a 1 mm. Además, la presencia de un catalizador de reformado autotérmico en la zona de distribución implementada en la etapa (d) evita que sólo se produzca la reacción de oxidación, lo que resultaría en la formación de hollín.

La difusión de la mezcla obtenida en la etapa (c) a la etapa (d) puede llevarse a cabo mediante cualquier dispositivo conocido por el experto en la materia adecuado para los fluidos en cuestión.

La distribución homogénea en la etapa (d) de la mezcla obtenida al final de la etapa (c) se asegura pasando a través de una empaquetadura, por ejemplo de tipo estructurado o no estructurado, que puede contener al menos un catalizador de reformado.

Según la variante del procedimiento según la invención, la distribución homogénea en la etapa (d) de la mezcla obtenida al final de la etapa (c) está asegurada por el paso a través de tramos sucesivos de monolitos catalíticos espaciados con alturas libres. Por "altura libre", se entiende una zona que no contiene ninguna empaquetadura y que preferentemente tiene una altura comprendida entre 2 y 10 mm, y más preferentemente comprendida entre 2 y 5 mm.

Según una variante del procedimiento según la invención, la distribución homogénea en la etapa (d) de la mezcla obtenida al final de la etapa (c) se asegura por el paso a través de una empaquetadura compuesta de espumas metálicas o cerámicas que pueden contener al menos un catalizador de reformado. El diámetro de poro de estas espumas es generalmente inferior a 1 mm, preferentemente inferior a 0,5 mm. En este caso, la difusión radial se lleva a cabo directamente en la espuma a través de los poros y no es necesario proporcionar una sucesión de empaquetaduras espaciadas con alturas libres.

La etapa (e) del procedimiento según la presente invención consiste en reformar la mezcla distribuida en la etapa (d) en la zona catalítica del reactor de reformado.

La zona catalítica del reactor de reformado autotérmico contiene uno o más catalizadores adecuadamente seleccionados por el experto en la materia. Por ejemplo, los catalizadores de reformado autotérmico son comercializados por la sociedad SüdChemie (monolito FCR-14) o la sociedad Engelhard (catalizador Selectra ATR).

La zona catalítica del reactor de reformado está constituida por monolitos catalíticos. Tienen la ventaja de generar una pequeña caída de presión. Opcionalmente, varios tramos de monolitos catalíticos se superponen entre sí, con espacios entre los tramos preferentemente de mayor dimensión, comprendida entre 2 y 10 mm. Dichos espacios pueden llenarse con una empaquetadura de tipo lecho granular no estructurado de catalizador o con una espuma metálica o cerámica recubierta con catalizador. Permiten así favorecer la difusión radial de la corriente entre los tramos de los monolitos, para mantener una buena homogeneidad de las corrientes.

El reformado obtenido tras pasar por la zona catalítica puede ser dirigido a un filtro de partículas, que sirve para recuperar el hollín generado por la reacción de reformado.

Preferentemente, el procedimiento según la invención comprende una etapa adicional que consiste en que el gas reformado de la etapa (e) es enfriado aguas abajo de la zona catalítica dentro del recinto del reactor. Un modo de realización de esta etapa consiste en disponer de un sistema de enfriamiento para el gas reformado de la etapa (e) aguas abajo de la zona catalítica dentro del recinto del reactor. Este sistema de enfriamiento permite que el gas reformado de la etapa (e) sea evacuado a una temperatura inferior a 500 °C. De esta manera, se evitan los problemas de resistencia mecánica del recinto y de las tuberías dispuestas aguas abajo de la zona catalítica. Ventajosamente, la energía recuperada en el enfriamiento del gas reformado se utilizará para generar y/o sobrecalentar el agua, necesaria para el procedimiento, que se mezcla con la carga hidrocarbonada durante la etapa (a) del procedimiento según la presente invención.

El sistema de enfriamiento del gas reformado procedente de la etapa (e) puede estar constituido por un serpentín en contacto con dicho gas reformado, pudiendo dicho serpentín disponerse a la vez aguas abajo y/o en la periferia de la zona catalítica del reactor.

Finalmente, el procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que todas las etapas mencionadas anteriormente se llevan a cabo dentro del recinto del reactor de reformado.

Para ello, el recinto del reactor de reformado, dentro del cual se realizan todas las etapas anteriores, comprende:

- un tabique exterior resistente a altas diferencias de presión comprendidas entre 40 y 70 bar, y
- un tabique interior resistente a temperaturas comprendidas entre 700 y 1000 °C,

el espacio entre los dos tabiques define así alrededor de la zona catalítica del reactor una envoltura de gas inerte a

una presión comprendida entre 40 y 70 bar y a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C.

Este tipo de recinto de doble pared ya ha sido descrito en la solicitud de patente FR 2924358 A1. Permite desacoplar las restricciones de temperatura y las restricciones de presión que se ejercen en el reactor. Gracias a este desacoplamiento de tensiones, el tabique exterior puede ser de un material resistente a altas diferencias de presión, pero no a altas temperaturas, y el tabique interior puede ser de un material resistente a altas temperaturas del procedimiento, pero no soporta una pequeña diferencia de presión. El espacio entre los dos tabiques puede emplearse para actuar como barrera térmica, en particular al llenarse con un gas inerte.

10 Variante preferida de realización de la invención

La figura 2 representa una variante preferida de la presente invención.

15 El reactor de reformado autotérmico 100 permite implementar el procedimiento de reformado según la presente invención. Este reactor comprende un recinto formado por un tabique exterior 101 tabiques interiores 102 y 102'. El espacio entre los dos tabiques (101 y 102') 103 está lleno de vapor de agua, a una presión comprendida entre 40 y 70 bar y a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C. El tabique exterior 101 está constituido por un material resistente a las altas diferencias de presión. El tabique interior 102 está constituido por un material resistente a altas temperaturas, comprendidas entre 700 y 1000 °C y el tabique interior 102' está constituida por un material resistente a temperaturas intermedias, preferentemente comprendidas entre 300 y 700 °C.

20 La carga hidrocarbonada penetra en el reactor de reformado por el conducto 104. Una boquilla 105 permite pulverizar dicha carga en forma de chorro de gotitas. La carga hidrocarbonada pulverizada penetra en la cámara de mezcla 106 en forma de cono. Esta cámara presenta una parte superior cilíndrica 107 cuyo diámetro es inferior al diámetro del reactor. Un conducto divergente 108 permite conectar la parte superior cilíndrica 107 con el resto del reactor.

25 El agua, en forma de vapor sobrecalentado a una temperatura comprendida entre 450 y 500 °C, penetra en el reactor por el conducto 109. El agua se inyecta tangencialmente a la pared del reactor en la parte superior cilíndrica 107 de la cámara de mezcla 106 por el conducto 110. Los caudales de inyección de vapor están comprendidas entre 5 y 20 m/s. Esta inyección tangencial permite crear un movimiento de remolino longitudinal (swirl según la terminología anglosajona) de corriente de vapor dentro de la parte superior cilíndrica 107 de la cámara de mezcla 106. La combinación de la corriente de vapor con torbellino de vapor y la corriente en forma cónica de la carga hidrocarbonada favorece una buena mezcla de reactivos en la cámara de mezcla 106.

30 La mezcla vapor/carga hidrocarbonada se distribuye de manera homogénea por toda la superficie del reactor gracias a la empaquetadura.

35 La mezcla de vapor/carga hidrocarbonada se predistribuye entonces en una multitud de puntos gracias a la red multipunto de inyectores 112. Cada inyector es conforme con el modo de realización de los inyectores como se ha descrito anteriormente y representado en la figura 1(B). Cada inyector está constituido por un tubo recto que pasa a través de la cámara de inyección.

40 El flujo oxidante penetra en el reactor de reformado por el conducto 114. Se inyecta lateralmente en la cámara de inyección por el conducto 115. La mezcla del flujo oxidante y de la mezcla de agua/carga hidrocarbonada predistribuida se lleva a cabo por cizallamiento entre la corriente axial de la mezcla agua/carga hidrocarbonada predistribuida y la corriente lateral del flujo oxidante en los orificios 116.

45 La mezcla de los reactivos agua/carga hidrocarbonada/oxígeno puro se dirige a una empaquetadura 117 que permite que la mezcla de reactivos se distribuya por toda la sección del reactor. La empaquetadura 117 puede comprender opcionalmente un catalizador de reformado autotérmico, que permite el intercambiador adicional dentro del equipo antes de salir del recinto a presión.

55 Ejemplos

Un reactor de reformado autotérmico de diésel, diésel que se deriva de una columna de destilación atmosférica de petróleo crudo, ha sido dimensionado según los criterios de esta invención, y de acuerdo con la variante preferida de realización del procedimiento según la invención, como se representa en la figura 2.

60 El gas oxidante utilizado es oxígeno 100 % puro que se inyecta sin diluir en la cámara 108. Las condiciones operativas se describen en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones operativas

Caudal másico de diésel	kg/h	7,75
Temperatura del diésel	°C	200
Caudal másico de O ₂	kg/h	6
Temperatura de O ₂	°C	250
Caudal másico de H ₂ O	kg/h	35
Temperatura de H ₂ O	°C	460

Una sola boquilla de inyección de diésel 105 se coloca en la cabeza del reactor y produce un aerosol con gotas de unos 100 μm (micrómetros) de diámetro según un cono de ángulo de 90°. El diámetro de la parte superior 107 de la cámara de mezcla en la que se crea el remolino de vapor es de 80 mm y el diámetro del reactor es de 120 mm. La altura de la cámara de mezcla 106 y de la empaquetadura 111 es de 70 mm. El número de inyectores en la cámara de inyección 113 es de 19. La geometría de los inyectores es la descrita en la figura 2(B) con un divergente en la parte inferior de los tubos. Cada inyector tiene un diámetro interno de 10 mm en su extremo superior, un diámetro de 3 mm en el orificio de inyección de oxígeno, y un diámetro de 3 mm en el extremo inferior del divergente. El tiempo medio de permanencia entre el orificio 116 de inyección de oxígeno y la entrada en la empaquetadura 117 es de 7 ms, lo que es inferior al periodo de autoignición teórico de 20 ms. La empaquetadura 117 está compuesto de una espuma metálica con una densidad de poros de 27 a 33 poros por pulgada, o unos 10 a 12 poros por centímetro, que pueden ser recubiertos con catalizador. La altura de la empaquetadura 117 es de 100 mm.

La figura 3 representa los tiempos de residencia, en segundos, de las gotas de diésel a la salida de la boquilla de inyección 105, que se someten a la inyección tangencial del flujo de vapor a 460 °C. Los tiempos de residencia están representados por niveles de gris: el negro corresponde a 0 segundos y el gris claro a 0,13 segundos. Cuando se vaporizan las gotas, desaparecen de la figura 3. Estos cálculos se han llevado a cabo utilizando el software Fluent versión 6.3.26 comercializado por la sociedad Ansys.

Como se puede observar en la figura 3, la cámara de mezcla 106 (con referencia a la figura 2) permite una vaporización eficaz del diésel, ya que las gotitas desaparecen antes de salir de la parte superior 107 de la cámara de mezcla.

La figura 4 representa las concentraciones de diésel en la corriente en la cámara de mezcla 106, en la empaquetadura 111 (con referencia a la figura 2), en la red multipunto de inyectores 112 y en la empaquetadura 117. El diésel es simulado por una molécula ficticia que tiene la fórmula empírica C₁₆H₂₉ con propiedades físicas (densidad, viscosidad, temperatura de ebullición) representativas del diésel. Los valores de concentración se representan en escala de grises. Van desde el gris claro para una concentración superior o igual a 23 % hasta el negro para concentraciones inferiores o iguales a 21 %. Estos campos de concentración también se calcularon utilizando el software Fluent versión 6.3.26.

Se puede apreciar en la figura 4 que la eficiencia de mezcla es muy buena en la cámara de mezcla 106 ya que las concentraciones de diésel son homogéneas a la salida de esta cámara.

Además, los cálculos han demostrado que la eficacia de distribución del sistema es muy buena, ya que los caudales de gas son homogéneos en toda la sección, así como las concentraciones de oxígeno. Finalmente, el rendimiento a la salida del reactor es buena, puesto que se alcanzan tasas de conversión de diésel superiores al 98 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de reformado autotérmico de una carga hidrocarbonada en un reactor de reformado catalítico a una presión comprendida entre 40 y 70 bar, que comprende las etapas que consisten en:

5 a) mezclar la carga hidrocarbonada y el vapor de agua, y vaporizar la carga hidrocarbonada si aún no se ha vaporizado, siendo dicha carga inyectada en la entrada del reactor en forma de un chorro de gotas a lo largo del eje del reactor a través de una boquilla única (105), y siendo el vapor de agua inyectado tangencialmente en la pared del reactor en la parte superior cilíndrica (107) de la cámara de mezcla (106) por el conducto (110), siendo
10 las velocidades durante la inyección de vapor comprendidas entre 5 y 20 m/s, de forma que se cree un movimiento de remolino dentro de la cámara de mezcla (106) en una zona con un diámetro comprendido entre 0,5 y 0,8 veces el diámetro del reactor, estando un conducto divergente dispuesto para conectar la zona de corriente en la que se produce la corriente de remolino y el resto del reactor;

15 a') distribuir homogéneamente la mezcla obtenida en la etapa a) en la sección del reactor de reformado antes de redistribuirse tras la etapa b), por medio de una empaquetadura (111),

b) redistribuir la mezcla vaporizada carga hidrocarbonada/agua en la sección del reactor de reformado mediante una red multipuntos de inyectores (112), con una densidad de inyectores en la red comprendida entre 300 y 2000 inyectores por metro cuadrado, y siendo un inyector (112) constituido por un tubo recto (11) orientado a lo largo del eje del reactor, que pasa por la cámara de inyección (113) y que posee un extremo superior (114) situado en
20 la cámara de mezcla (106), una sección convergente (12), orificios (13) y un extremo inferior (15), siendo la porción del tubo recto comprendida entre los orificios (13) y el extremo (15) cilíndrica y del mismo diámetro que el cuello del convergente (12), y siendo la relación entre la superficie del interior de los inyectores (112) a la superficie total del reactor, tomada a nivel de la sección del reactor correspondiente al extremo superior (14) de los inyectores (112), comprendida entre 1 % y 20 %, la mezcla redistribuida obtenida en la etapa b) circula por
25 el tubo concéntrico;

c) inyectar el flujo oxidante gaseoso, preferentemente oxígeno puro, en los tubos (112) a través de un conducto (117) en la mezcla redistribuida de la etapa b) a través de los orificios (13), mezclándose el flujo de gas oxidante, por una parte y, la mezcla vaporizada carga hidrocarbonada/agua, por otra parte, en la porción del tubo recto comprendida entre los orificios (13) y el extremo (15);

30 d) distribuir, en presencia de un catalizador de reformado autotérmico, la mezcla obtenida en la etapa c) de manera homogénea sobre la sección del reactor de reformado por medio de una empaquetadura (117);

e) reformar la mezcla distribuida en la etapa (d) en la zona catalítica del reactor de reformado, estando dicha zona catalítica constituida por monolitos catalíticos, preferentemente varios tramos de monolitos catalíticos superpuestos entre sí, siendo los espacios entre las secciones comprendidos preferentemente entre 2 y 10 mm, procedimiento de reformado caracterizado por que todas las etapas anteriores se realizan en el interior del recinto del reactor de reformado, que comprende:

- un tabique exterior (101) resistente a altas diferencias de presión comprendidas entre 40 y 70 bar, y
- un tabique interior (102) resistente a temperaturas comprendidas entre 700 y 1000 °C, el espacio entre los
40 dos tabiques (101 y 102) definen así alrededor de la zona catalítica del reactor una envoltura (103) llena de vapor de agua a una presión comprendida entre 40 y 70 bar y a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C.

45 2. Procedimiento de reformado según la reivindicación 1, caracterizado por que la distribución homogénea en la etapa (d) de la mezcla obtenida al final de la etapa (c) se asegura por el paso a través de una empaquetadura (117) de tipo estructurado o no estructurado que comprende al menos un catalizador de reformado.

50 3. Procedimiento de reformado según la reivindicación 1, caracterizado por que la distribución homogénea en la etapa (d) de la mezcla obtenida al final de la etapa (c) se asegura por el paso a través de una empaquetadura (117) compuesto de espumas metálicas o cerámicas que pueden ser recubiertas con un catalizador de reformado.

55 4. Procedimiento de reformado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el procedimiento comprende una etapa adicional en el que el gas reformado de la etapa (e) se enfría aguas abajo de la zona catalítica dentro del recinto del reactor.

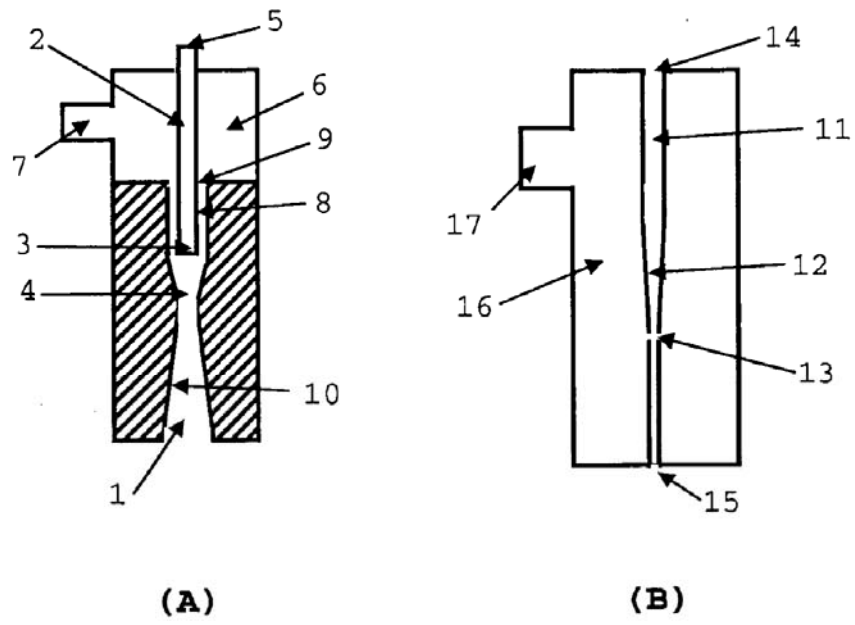


FIGURA 1

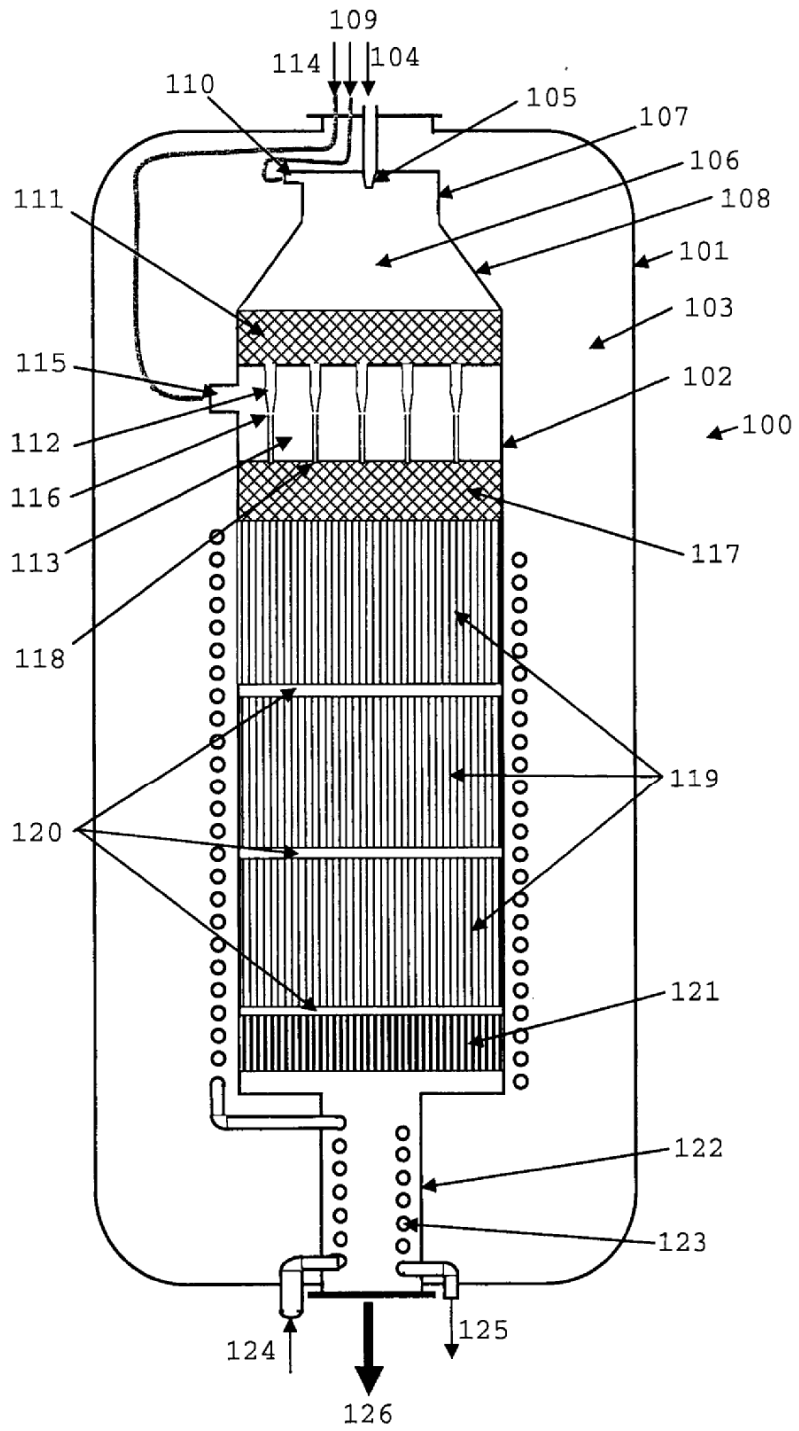


FIGURA 2

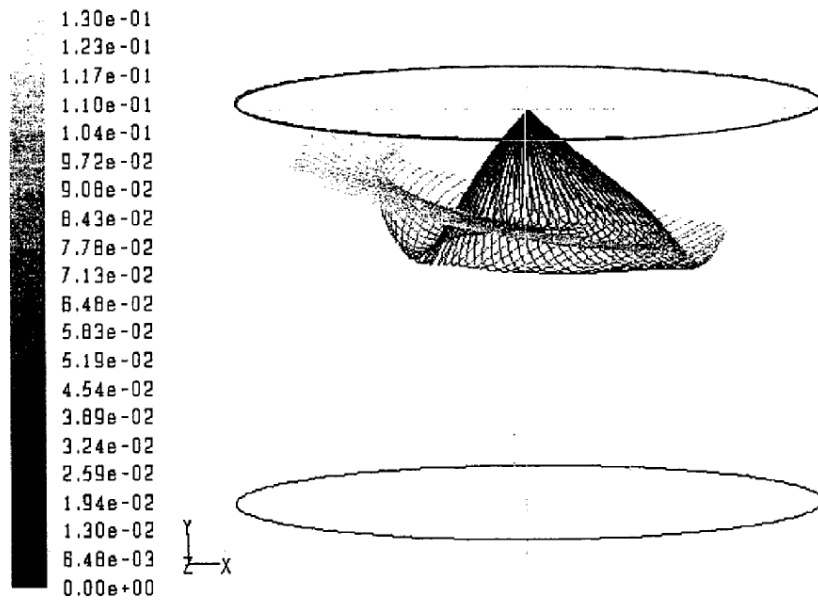


FIGURA 3

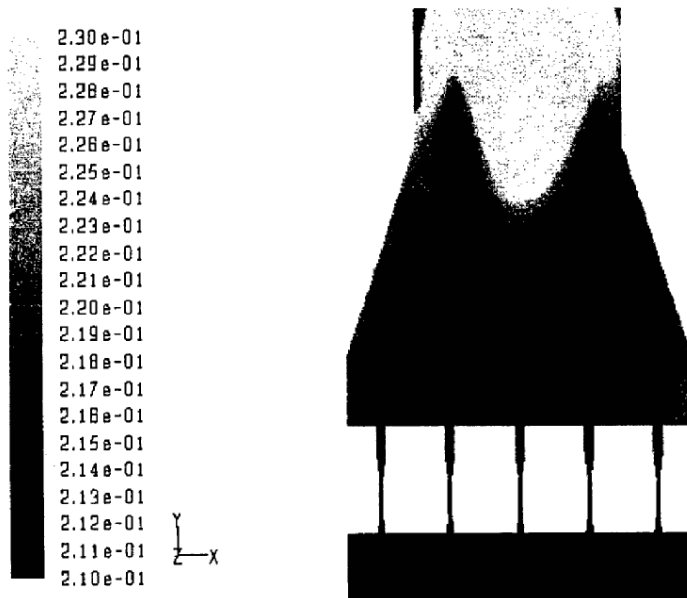


FIGURA 4