

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 961 240**

51 Int. Cl.:

B01J 8/02 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

C07C 27/12 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2017 PCT/EP2017/063826**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.12.2017 WO17211884**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2017 E 17728214 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2023 EP 3468706**

54 Título: **Producción de gas de síntesis rico en CO**

30 Prioridad:

10.06.2016 DK 201600343

16.09.2016 DK 201600543

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

11.03.2024

73 Titular/es:

TOPSOE A/S (100.0%)

Haldor Topsøes Allé 1

2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

MORTENSEN, PETER, MØLGAARD;

ØSTBERG, MARTIN y

DAHL, PER, JUUL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 961 240 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

Producción de gas de síntesis rico en CO

Campo de la invención

5 Las realizaciones de la invención se refieren, en general, a un reactor químico para reformar una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor y a un tubo del reformador de dicho reactor químico. Otras realizaciones de la invención se refieren a un proceso de reformado de una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor en un reactor químico y a una planta para reformar una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor. En particular, la invención se refiere a un proceso de reformado destinado a producir una corriente reformada con una razón de H₂/CO baja.

Antecedentes

10 La producción catalítica de gas de síntesis a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburos se conoce desde hace décadas. También se sabe que la formación de carbono en el catalizador utilizado es un desafío, especialmente para la producción de gases de síntesis con una razón de H₂/CO relativamente baja. Por tanto, se requieren catalizadores resistentes a la formación de carbono. Tales catalizadores resistentes al carbono son, p. ej., catalizadores de metales nobles, catalizadores de níquel parcialmente pasivados y catalizadores de níquel promovidos. Además, el reformado a escala industrial de gas rico en CO₂ requiere, normalmente, una alimentación conjunta de agua para disminuir la intensidad del gas para la formación de carbono. De manera alternativa, se puede utilizar un proceso de reformado pasivado con azufre (SPARG) para producir gas de síntesis con una razón H₂/CO relativamente baja. Véase, p. ej., "Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas", P.M. Mortensen & I. Dybkjaer, Applied Catalysis A: General 495 (2016), 141-151. El documento US 6 527 980 A1 describe reactores reformadores y métodos de reformado.

Compendio de la invención

15 Las características técnicas esenciales de la invención se definen explícitamente en el texto de la reivindicación independiente 1 del reactor de reformado, reivindicación independiente 7 del tubo del reactor, reivindicación 14 del método de reformado y reivindicación independiente 20 de la planta para reformar presentadas. Las características técnicas de realizaciones adicionales de la invención se definen explícitamente en los términos de las reivindicaciones dependientes presentadas.

20 A continuación, se hace referencia a realizaciones de la invención. Sin embargo, se debe entender que la invención no se limita a realizaciones específicas descritas. Más bien, cualquier combinación de las siguientes características y elementos, ya sea que estén relacionados con diferentes realizaciones o no, se contempla para implementar y llevar a la práctica la invención.

25 Además, en diversas realizaciones, la invención proporciona numerosas ventajas sobre la técnica anterior. Sin embargo, aunque las realizaciones de la invención pueden lograr ventajas sobre otras posibles soluciones y/o sobre la técnica anterior, el hecho de que se consiga o no una ventaja particular mediante una realización determinada no es limitante de la invención. Por lo tanto, los siguientes aspectos, características, realizaciones y ventajas son meramente ilustrativas y no se consideran elementos o limitaciones de las reivindicaciones adjuntas, excepto cuando se mencionen explícitamente en una(s) reivindicación(es). Del mismo modo, la referencia a "la invención" no se interpretará como una generalización de cualquier materia inventiva descrita en este documento y no se considerará un elemento o limitación de las reivindicaciones adjuntas, excepto cuando se mencione explícitamente en una(s) reivindicación(es).

30 Las realizaciones de la invención se refieren, en general, al reformado de una corriente de alimentación de hidrocarburos en zonas de reacción de reformado dentro de los tubos de un reactor de reformado. La expresión "zona de reacción de reformado" pretende indicar una zona catalítica del reactor, donde tiene lugar la reacción de reformado de metano con vapor. Normalmente, en la zona de reacción de reformado también tienen lugar reacciones de reformado de metano seco y reacciones de desplazamiento de gas de agua.

35 Una realización de la invención proporciona un reactor químico para llevar a cabo el reformado de una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor. El reactor químico comprende una carcasa que comprende una fuente de calor y un tubo del reformador dispuesto para alojar el material catalítico. El tubo del reformador se coloca dentro de la carcasa y se dispone para que la fuente de calor lo caliente. El tubo del reformador comprende una primera entrada para alimentar la primera corriente de alimentación a una primera zona de reacción de reformado del tubo del reformador, y un conducto de alimentación dispuesto para conducir una segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con el material catalítico alojado dentro del tubo del reformador y para permitir que la segunda corriente de alimentación entre en una segunda zona de reacción de reformado del tubo del reformador, en donde la segunda zona de reacción de reformado está situada aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado, y en donde el conducto de alimentación está configurado de modo que la segunda corriente de alimentación solo esté en contacto con el material catalítico en la segunda zona de reacción de reformado.

Por ello, se hace posible añadir la segunda corriente de alimentación al reactor en una posición en la que la primera corriente de alimentación ya ha sido reformada al menos parcialmente. Normalmente, el material catalítico dentro del tubo del reformador es un material catalítico e reformado. Normalmente, la primera y la segunda zonas de reacción de reformado contienen el mismo tipo de material catalítico. Ventajosamente, el material catalítico es un material catalítico dispuesto para catalizar la reacción de reformado de metano con vapor. Preferiblemente, el material catalítico es adecuado para catalizar tanto el reformado de metano con vapor, el reformado seco de metano y las reacciones de desplazamiento de gas de agua. Los términos "catalizador" y "material catalítico" se utilizan indistintamente en el presente documento.

El término "gas de hidrocarburo" pretende indicar una corriente de gas que comprende uno o más gases de hidrocarburo, y posiblemente otros gases. Para procesos de reformado, un ejemplo de una "primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor" es, p. ej., una mezcla de metano, vapor y posiblemente otros gases oxidantes, tales como dióxido de carbono, oxígeno, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de "un gas de hidrocarburo" pueden ser gas natural, gas ciudad o una mezcla de metano e hidrocarburos superiores. El término "segunda corriente de alimentación" pretende indicar otra corriente diferente de la "primera corriente de alimentación". Por lo tanto, la segunda corriente de alimentación puede ser cualquier corriente de gas apropiada adecuada para soportar la reacción de reformado dentro de un reactor de reformado y/o para ayudar al suministro de un gas de síntesis rico en CO, normalmente gases ricos en CO₂ que comprenden al menos un 50 % en moles en seco de CO₂. El término "aguas abajo", tal como se utiliza en este texto, significa "un punto o posición posterior en un proceso o sistema", mientras que el término "aguas arriba" pretende denotar "en un punto o posición anterior en un proceso o sistema". En el caso de que se utilice el término "aguas abajo" o "aguas arriba" en relación con el tubo del reformador, que puede conducir tanto una primera como una segunda corrientes de alimentación, estos términos están destinados a estar en relación con la dirección de la corriente de la primera corriente de alimentación, a menos que se especifique lo contrario.

La expresión "primera zona de reacción de reformado" pretende indicar la parte del tubo del reactor lleno de catalizador que se extiende desde la primera entrada hasta la segunda zona de reacción de reformado, aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado. La expresión "segunda zona de reacción de reformado" pretende indicar la parte del tubo reactor lleno de catalizador desde el punto de entrada de la segunda corriente de alimentación al tubo del reformador. Este punto se denomina en este documento "un punto de adición" o "una zona de adición" en el caso en que el segundo gas de alimentación se añada en más de un punto de la dirección de flujo de la primera corriente de alimentación a lo largo del reactor químico.

La segunda zona de reacción de reformado comprende así pues un punto de adición o una zona de adición en/a lo largo del cual la segunda corriente de alimentación entra desde el conducto de alimentación al tubo del reformador lleno de catalizador. El punto de adición puede ser longitudinal en el caso en el que existan varias entradas desde el conducto de alimentación al tubo del reformador o en el caso en que un material de fritas que se extienda a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal del tubo del reformador esté dispuesto para introducirse en la segunda corriente de alimentación a la zona de adición. Cuando la zona de adición tiene una extensión longitudinal relativamente corta, p. ej. si la zona adicional está en un punto únicamente a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador, se denomina "punto de adición". Opcionalmente, la segunda sección de reformado también comprende una zona llena de catalizador aguas abajo del punto de adición/zona de adición, en la que no se añade ninguna segunda corriente de alimentación (u otra corriente de alimentación). Esto se denomina una tercera zona de reacción de reformado. De manera alternativa, la zona de adición se extiende a lo largo de toda la segunda zona de reacción de reformado. En este caso, no existe una tercera zona de reacción de reformado.

La expresión "la segunda corriente de alimentación está solo en contacto con el material catalítico en la segunda zona de reacción de reformado" pretende denotar, que la segunda corriente de alimentación se introduce en la parte llena de catalizador del tubo del reformador en el punto de adición o en la parte más aguas arriba de la zona de adición. Aunque la segunda corriente de alimentación tiene contacto de intercambio de calor con la primera zona de reacción de reformado a través de la(s) pared(es) del conducto de alimentación, no hay contacto físico o de fluidos entre la segunda corriente de alimentación y el material catalítico hasta que la segunda corriente de alimentación haya entrado en la segunda zona de reacción de reformado. Por lo tanto, la segunda corriente de alimentación no está en contacto fluido o contacto físico con el material catalítico dentro de la primera zona de reacción de reformado.

El conducto de alimentación está configurado de modo que la segunda corriente de alimentación se mantenga separada de la primera corriente de alimentación, de modo que la segunda corriente de alimentación no entre en contacto con el material catalítico dentro del tubo del reformador hasta la segunda zona de reacción de reformado. Normalmente, la primera corriente de alimentación y la segunda corriente de alimentación son corrientes de diferente composición.

En resumen, la parte llena de catalizador del tubo del reformador contiene una primera y una segunda zonas de reacción de reformado, donde la segunda zona de reacción de reformado está aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado. La segunda zona de reacción de reformado tiene una zona de adición o punto de adición, donde la segunda corriente de alimentación se introduce en el tubo del reformador, alcanzando el material catalítico y mezclándose con una primera corriente de alimentación parcialmente reformada. La segunda zona de reacción de reformado puede comprender una tercera zona de reacción de reformado aguas abajo del punto de adición/zona de

adición. No se añade ninguna corriente adicional en la tercera zona de reacción de reformado. Cada una de las zonas de reacción de reformado comprende material catalítico dispuesto para catalizar una reacción de reformado. El conducto de alimentación normalmente no comprende ningún catalizador. Como se ve en la dirección de la primera corriente de gas a lo largo del tubo del reformador, la primera zona de reacción de reformado es la zona situada más aguas arriba de la primera y segunda zonas de reacción de reformado. Dentro de la segunda reacción de reformado, por punto de adición o zona de adición se entiende la parte más aguas arriba seguida por la tercera zona de reacción de reformado opcional. Normalmente, la primera zona de reacción de reformado se extiende desde la entrada de la primera corriente de alimentación o desde la parte más aguas arriba del material catalítico dentro del tubo del reformador, y la segunda zona de reacción de reformado se extiende desde la primera zona de reacción de reformado hasta una salida para el gas reformado del tubo del reformador, o hasta la parte más aguas abajo del material catalítico dentro del tubo del reformador.

Debe entenderse que los términos "una entrada" y "una salida" no pretenden ser limitantes. Por lo tanto, estos términos también cubren la posibilidad de que las unidades, p. ej. el tubo del reformador, tenga más de una entrada y/o salida. Por ejemplo, un tubo del reformador podría tener una entrada para gas de hidrocarburo y otra entrada para vapor, de modo que el gas de hidrocarburo y el vapor se mezclen dentro del tubo del reformador.

En una realización, el conducto de alimentación comprende una primera parte dispuesta para conducir la segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con el material catalítico alojado dentro del tubo del reformador, y una segunda parte dispuesta para introducir la segunda corriente de alimentación en la segunda zona de reacción de reformado del tubo del reformador. Normalmente, la segunda corriente de alimentación dentro del conducto de alimentación se calienta mediante intercambio de calor entre el conducto de alimentación y la primera zona de reacción de reformado aguas arriba de la segunda zona de reacción de reformado, antes de ser introducida en la segunda zona de reacción de reformado. De manera alternativa, la segunda corriente de alimentación puede ser conducida a lo largo de la segunda zona de reacción de reformado, en contacto de intercambio de calor con el material catalítico de la misma. La segunda parte del conducto de alimentación puede ser relativamente pequeña, por ejemplo, en el caso de solo entradas en un punto a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador, o la segunda parte del conducto de alimentación puede ser alargada en el caso de entradas en más de un punto a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador.

En una realización, el conducto de alimentación se extiende dentro de la segunda zona de reacción de reformado y el conducto de alimentación comprende un deflector dispuesto para conducir la segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con la segunda zona de reacción de reformado antes de permitir que la segunda corriente de alimentación entre en la segunda zona de reacción de reformado a través de la segunda parte. Debido a la(s) fuente(s) de calor del reactor químico, la temperatura del material catalítico dentro del tubo del reformador aumenta a lo largo del reactor químico. Por tanto, la temperatura es más alta en la segunda zona de reacción de reformado que en la primera zona de reacción de reformado. Por tanto, cuando la segunda corriente de alimentación se lleva en contacto de intercambio de calor con el material catalítico dentro de la segunda zona de reacción de reformado, la temperatura del mismo es mayor que si la segunda corriente de alimentación solo hubiera tenido contacto de intercambio de calor con la primera zona de reacción de reformado. Cuando se aumenta la temperatura de la segunda corriente de alimentación, se reduce el riesgo de formación de carbono en el punto de adición. Por lo tanto, se mejora el funcionamiento general del reactor químico. El conducto de alimentación dispuesto para alojar la segunda corriente de alimentación puede extenderse ventajosamente sustancialmente a lo largo de la longitud del tubo del reformador.

En una realización, el conducto de alimentación se extiende dentro del tubo del reformador desde un primer y/o segundo extremos del tubo del reformador hasta la segunda zona de reacción de reformado. Por lo tanto, el conducto de alimentación puede ser un tubo que se extiende dentro del tubo del reformador, p. ej. a lo largo de, o paralelo a, su eje longitudinal, desde uno de los extremos del tubo del reformador. Como se emplea en esta memoria, el tubo del reformador se ve como un tubo que se extiende desde un primer extremo a lo largo de un eje longitudinal hasta un segundo extremo. De manera alternativa, un conducto de alimentación interior que tiene entradas a la segunda zona de reacción de reformado puede extenderse dentro del tubo del reformador desde el primer al segundo extremo del mismo.

La segunda parte comprende una(s) segunda(s) entrada(s) en uno o más puntos a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador y/o un material de fritada que se extiende a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal para permitir que la segunda corriente de alimentación se libere en la segunda zona de reacción de reformado a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal del tubo del reformador que aloja el conducto de alimentación.

Por lo tanto, la segunda corriente de alimentación puede ser de entrada, a través de una o más entradas, a una única distancia a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador, o mediante más de una entrada a diferentes distancias a lo largo del eje longitudinal. Adicionalmente, o como alternativa, la segunda parte comprende un material de fritada que permite que la segunda corriente de alimentación pase a través del material de fritada en cierta medida a lo largo del eje longitudinal. A lo largo de este texto, el término "material de fritada" pretende indicar un material poroso o un material con una pluralidad de orificios a través de los cuales puede pasar un gas o líquido. Mediante el uso de un material de fritada en lugar de una o más entradas, la segunda corriente de alimentación se puede añadir a la segunda zona de reacción de reformado en un área mayor de la misma.

En una realización, la fuente de calor puede calentar el material catalítico dentro del tubo del reformador hasta una temperatura máxima de al menos 750 °C. Normalmente, la primera corriente de alimentación se precalienta hasta una temperatura de entrada antes de entrar en el tubo del reformador de entre 400 °C y 650 °C y una temperatura antes de salir del tubo del reformador superior a 800 °C, por encima de 850 °C o incluso a 900 °C o más. Además, la temperatura del material catalítico dentro del tubo del reformador en el(los) punto(s) de entrada de la segunda corriente de alimentación a la segunda zona de reacción de reformado está, p. ej., por encima de 800 °C, p. ej. a aproximadamente 850 °C o a aproximadamente 900 °C.

En una realización, el conducto de alimentación está dispuesto para soportar temperaturas de al menos hasta 850 °C. Normalmente, la diferencia de presión sobre la pared del conducto de alimentación es baja, p. ej. menos de 0,1-0,2 MPa (1-2 bar), de modo que los materiales que sean capaces de soportar tales temperaturas y ventajosamente también conducir bien el calor serán candidatos adecuados.

En una realización, el reactor químico comprende además medios de intercambio de calor para calentar la segunda corriente de alimentación a una temperatura de al menos 700 °C. Ventajosamente, los medios de intercambio de calor están dispuestos para calentar la segunda corriente de alimentación a una temperatura de aproximadamente 800 °C antes de la adición a la segunda zona de reacción de reformado. Tales medios de intercambio de calor pueden comprender un intercambiador de calor separado dispuesto para calentar la segunda corriente de alimentación aguas arriba del conducto de alimentación y/o una disposición para que se intercambie calor entre el conducto de alimentación y la primera zona de reacción de reformado aguas arriba de la segunda zona de reacción de reformado.

Otra realización se refiere a un tubo del reformador dispuesto para alojar material catalítico y permitir que el material catalítico se caliente mediante una fuente de calor externa. El material del tubo del reformador tiene una primera entrada dispuesta para permitir que una primera corriente de alimentación sea alimentada a una primera zona de reacción de reformado del tubo del reformador. El tubo del reformador comprende un conducto de alimentación dispuesto para conducir una segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con el material catalítico alojado dentro del tubo del reformador y para permitir que la segunda corriente de alimentación entre en una segunda zona de reacción de reformado dentro del tubo del reformador, estando situada la segunda zona de reacción de reformado aguas abajo de la primera entrada. El conducto de alimentación está configurado de modo que la segunda corriente de alimentación solo esté en contacto con el material catalítico en la segunda zona de reacción de reformado, es decir, en la zona de adición y la tercera zona de reacción de reformado opcional aguas abajo de la zona de adición. Por ello, se hace posible añadir la segunda corriente de alimentación al reactor en una posición en la que los hidrocarburos de la primera corriente de alimentación ya se han reformado al menos parcialmente. Normalmente, el material catalítico dentro del tubo del reformador es un catalizador de reformado. Preferiblemente, el material catalítico es adecuado para catalizar tanto el reformado de metano con vapor, el reformado seco de metano y las reacciones de desplazamiento de gas de agua. Normalmente, la primera y la segunda zonas de reacción de reformado contienen el mismo tipo de material catalítico.

En una realización, el conducto de alimentación comprende una primera parte dispuesta para conducir la segunda corriente de alimentación a lo largo de la primera zona de reacción de reformado, y una segunda parte dispuesta para introducir la segunda corriente de alimentación en el tubo del reformador. Normalmente, el conducto de alimentación se calienta mediante intercambio de calor entre el conducto de alimentación y la primera zona de reacción de reformado aguas arriba de la segunda zona de reacción de reformado, antes de ser introducida en la segunda zona de reacción de reformado.

En una realización, el conducto de alimentación se extiende dentro del tubo del reformador desde el primer o segundo extremos del tubo del reformador hasta la segunda zona de reacción de reformado. Por lo tanto, el conducto de alimentación puede ser un tubo que se extiende dentro del tubo del reformador, a lo largo de, o paralelo a, su eje longitudinal, desde uno de los extremos del tubo del reformador. Como se emplea en esta memoria, el tubo del reformador se ve como un tubo que se extiende desde un primer extremo a lo largo de un eje longitudinal hasta un segundo extremo. De manera alternativa, un tubo interior que tiene entradas a la segunda zona de reacción de reformado puede extenderse dentro del tubo del reformador desde el primer al segundo extremo del mismo.

En una realización, el conducto de alimentación se extiende dentro de la segunda zona de reacción de reformado y el conducto de alimentación comprende un deflector dispuesto para conducir la segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con al menos una parte de la segunda zona de reacción de reformado antes de permitir que la segunda corriente de alimentación entre en la segunda zona de reacción de reformado a través de la segunda parte. Cuando la segunda corriente de alimentación se conduce en contacto de intercambio de calor con parte de la segunda zona de reacción de reformado antes de ser ingresada a la segunda zona de reacción de reformado, se aumenta la temperatura de la segunda corriente de alimentación. El intercambio de calor puede aumentar la temperatura de la segunda corriente de alimentación a una temperatura más alta que la del material catalítico dentro de la primera zona de reacción de reformado; esto reduce el riesgo de formación de carbono en el punto de adición de la segunda corriente de alimentación a la segunda zona de reacción de reformado y mejora el funcionamiento general del reactor químico. Por ejemplo, el conducto de alimentación puede extenderse a lo largo de la mayor parte o sustancialmente toda la longitud del tubo del reformador, y la segunda corriente de alimentación, así pues, puede estar en intercambio de calor con la mayor parte o sustancialmente toda la longitud de la segunda zona de reacción de reformado, incluyendo al menos parte de la tercera zona de reformado opcional.

En una realización, el conducto de alimentación se extiende dentro del tubo del reformador, a lo largo del eje del mismo, desde un primer y/o segundo extremo del tubo del reformador hasta la segunda zona de reacción de reformado. Por lo tanto, el conducto de alimentación puede ser un tubo que se extiende dentro del tubo del reformador, a lo largo de su eje longitudinal, desde uno de los extremos del tubo del reformador. De manera alternativa, un conducto de alimentación interior que tiene entradas a la segunda zona de reacción de reformado puede extenderse dentro del tubo del reformador desde el primer al segundo extremo del mismo.

En una realización, la segunda parte tiene segundas entradas en uno o más puntos a lo largo de un eje longitudinal del tubo del reformador y/o comprende un material de fritas que se extiende a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal para permitir que la segunda corriente de alimentación se libere en el segundo tubo del reformador. Zona de reacción a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal del tubo del reformador que aloja el conducto de alimentación.

Por lo tanto, la segunda corriente de alimentación puede ser de entrada, a través de una o más entradas, a una única distancia a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador, o mediante más de una entrada a diferentes distancias a lo largo del eje longitudinal. Adicionalmente, o como alternativa, la segunda parte comprende un material de fritas que permite que la segunda corriente de alimentación pase a través del material de fritas en cierta medida a lo largo del eje longitudinal. Mediante el uso de un material de fritas en lugar de una o más entradas, la segunda corriente de alimentación se puede añadir a la segunda zona de reacción de reformado en un área mayor de la misma.

Según otra realización, la invención se refiere a un proceso de reformado de una primera corriente de alimentación en un reactor químico. El proceso comprende las etapas de:

a) calentar un tubo del reformador que comprende material catalítico, estando colocado el tubo del reformador dentro de una carcasa del reactor químico, la carcasa alberga una fuente de calor para la calefacción,

b) introducir la primera corriente de alimentación en una primera entrada en una reacción de reformado del tubo del reformador,

c) llevar a cabo la reacción de reformado de la primera corriente de alimentación dentro de la primera zona de reacción de reformado,

d) introducir una segunda corriente de alimentación en un conducto de alimentación, en donde el conducto de alimentación está configurado de modo que la segunda corriente de alimentación solo esté en contacto con el material catalítico en la segunda zona de reacción de reformado,

e) conducir la segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con el material catalítico alojado dentro del tubo del reformador e introducir la segunda corriente de alimentación en una segunda zona de reacción de reformado dentro del tubo del reformador, y

f) llevar a cabo la reacción de reformado de la primera corriente de alimentación y la segunda corriente de alimentación dentro de la segunda zona de reacción de reformado,

en donde la segunda zona de reacción de reformado está situada aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado, donde la segunda corriente de alimentación comprende al menos 50 % en moles en seco de CO_2 y donde la segunda corriente de alimentación se calienta antes de su introducción en la segunda zona de reacción de reformado del tubo del reformador.

Mediante el proceso, la segunda corriente de alimentación se añade al reactor en una posición en la que la primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor ya se ha reformado al menos parcialmente. Esta primera corriente de alimentación parcialmente reformada se mezcla así pues con la segunda corriente de alimentación. Esta mezcla permite que las razones H/C y O/C del gas dentro de la segunda zona de reacción de reformado difieran de las razones H/C y O/C dentro de la primera zona de reacción de reformado. La composición de la segunda corriente de alimentación hace pues posible cambiar las razones H/C y O/C del gas a un gas que se consideraría crítico con respecto a la formación de carbono en una configuración de reformador típica, sin ser críticos en el concepto de la invención.

Dentro de este contexto, el término S/C o "razón S/C" es una abreviatura de la razón de vapor a carbono. La razón de vapor a carbono es la razón entre los moles de vapor y los moles de carbono en los hidrocarburos en la alimentación del reformador. Por lo tanto, S/C es el número total de moles de vapor añadidos dividido por el número total de moles de carbono de los hidrocarburos en la alimentación. Además, la expresión O/C es una abreviatura de la razón atómica de oxígeno a carbono. La razón de oxígeno a carbono es la razón de los moles de oxígeno respecto a los moles de carbono en un gas. Además, la expresión H/C es una abreviatura de la razón atómica de hidrógeno a carbono. La razón de hidrógeno a carbono es la razón de los moles de hidrógeno respecto a los moles de carbono en un gas. Se debe señalar que el término "C" en la razón S/C es diferente, por tanto, del término "C" en las razones H/C y O/C, dado que, en S/C, "C" es solo de hidrocarburos, mientras que, en O/C y H/C, "C" designa todo el carbono en la corriente.

Calentando la segunda alimentación antes de su introducción en la segunda zona de reacción de reformado del tubo del reformador, el área de formación de carbono del diagrama límite de carbono (o "diagrama de Tøttrup") (véase la Fig. 6) se puede eludir y se puede producir un gas de síntesis en condiciones más críticas que el reformado típico. Por ejemplo, la segunda corriente de alimentación se calienta a aproximadamente 800 °C antes de añadirse a la segunda zona de reacción de reformado.

Cuando la segunda corriente de alimentación es un gas rico en CO₂, mediante el proceso de la invención se produce un gas de síntesis rico en CO, al mismo tiempo que se alivian los problemas de formación de carbono en el material catalítico. Dentro de este contexto, la expresión "una corriente de gas rico en CO₂" está destinada a designar un gas que comprende al menos el 50 % en moles en seco de CO₂.

Normalmente, el material catalítico dentro del tubo del reformador es un catalizador de reformado. Ventajosamente, el material catalítico está dispuesto para catalizar el reformado de metano con vapor, reformado en seco de metano y reacciones de desplazamiento de gas de agua. Normalmente, la primera y la segunda zonas de reacción de reformado contienen el mismo tipo de material catalítico. Ejemplos de materiales catalíticos podrían ser Ni/MgAl₂O₄, Ni/CaAl₂O₄, Ru/MgAl₂O₄, Rh/MgAl₂O₄, Ir/MgAl₂O₄, Mo₂C, W₂C, CeO₂, pero también son concebibles otros catalizadores adecuados para el reformado. Además, es posible tener una configuración con diferentes tipos de materiales catalíticos (p. ej., los mencionados anteriormente) en la primera y segunda zonas de reacción de reformado y/o diferentes tipos de material catalítico en la zona de adición y la tercera zona de reacción de reformado.

Por lo tanto, solo como ejemplo, la primera y tercera reacciones de reformado podrían contener un tipo de material catalítico, mientras que la zona de adición contiene un tipo diferente de material catalítico.

En una realización, la etapa e) del método comprende conducir la segunda corriente de alimentación a la segunda zona de reacción de reformado dentro de una primera parte del conducto de alimentación dispuesto para conducir la segunda corriente de alimentación a lo largo de la primera zona de reacción de reformado, e introducir la segunda corriente de alimentación en el tubo del reformador a través de la segunda entrada en una segunda parte del conducto de alimentación. Normalmente, la segunda corriente de alimentación dentro del conducto de alimentación se calienta mediante intercambio de calor entre el conducto de alimentación y la primera zona de reacción de reformado aguas arriba de la segunda zona de reacción de reformado, antes de ser introducida en la segunda zona de reacción de reformado. El conducto de alimentación puede configurarse alternativa o adicionalmente para calentar la segunda corriente de alimentación mediante intercambio de calor entre la segunda corriente de alimentación y la segunda zona de reacción de reformado.

En una realización, la segunda corriente de alimentación se conduce a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador desde un primer y/o segundo extremos del tubo del reformador hasta la segunda zona de reacción de reformado. Cuando la segunda corriente de alimentación se conduce en contacto de intercambio de calor con parte de la segunda zona de reacción de reformado y opcionalmente también con la tercera zona de reacción de reformado antes de entrar en la segunda zona de reacción de reformado, se aumenta la temperatura de la segunda corriente de alimentación. El intercambio de calor puede aumentar la temperatura de la segunda corriente de alimentación a una temperatura más alta que la del material catalítico dentro de la primera zona de reacción de reformado; esto reduce el riesgo de formación de carbono en el punto de adición de la segunda corriente de alimentación a la segunda zona de reacción de reformado y mejora el funcionamiento general del reactor químico. Por ejemplo, el conducto de alimentación puede extenderse a lo largo de la mayor parte o sustancialmente toda la longitud del tubo del reformador, y la segunda corriente de alimentación puede así pues estar en intercambio de calor con la mayor parte o sustancialmente toda la longitud de la segunda zona de reacción de reformado.

En una realización, la segunda corriente de alimentación se conduce en contacto de intercambio de calor con al menos una parte de una extensión longitudinal de la segunda zona de reacción de reformado. Por lo tanto, el conducto de alimentación puede ser un tubo que se extiende dentro del tubo del reformador, a lo largo de su eje longitudinal, desde uno de los extremos del tubo del reformador. De manera alternativa, un conducto de alimentación interior que tiene entradas a la segunda zona de reacción de reformado puede extenderse dentro del tubo del reformador desde el primer al segundo extremo del mismo.

En una realización, la etapa de introducir un segundo vapor de alimentación comprende introducir la segunda corriente de alimentación en la segunda zona de reacción de reformado en uno o más puntos a lo largo de un eje longitudinal del tubo del reformador y/o en un material de frita que se extiende a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal para dejar que la segunda corriente de alimentación se libere a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal del tubo del reformador que aloja el conducto de alimentación. Por lo tanto, la segunda corriente de alimentación puede ser de entrada, a través de una o más entradas, a una única distancia a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador, o mediante más de una entrada a diferentes distancias a lo largo del eje longitudinal. Adicionalmente, o como alternativa, la segunda parte comprende un material de frita que permite que la segunda corriente de alimentación pase a través del material de frita en cierta medida a lo largo del eje longitudinal. Mediante el uso de un material de frita en lugar de una o más entradas, la segunda corriente de alimentación se puede añadir a la segunda zona de reacción de reformado en un área mayor de la misma.

En una realización, la segunda corriente de alimentación comprende: al menos 90 % en moles en seco de CO₂. La segunda corriente de alimentación puede ser CO₂ sustancialmente puro.

5 En una realización, la segunda corriente de alimentación comprende además uno o más de los siguientes: vapor, hidrógeno, monóxido de carbono, oxígeno, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, nitrógeno, argón y combinaciones de los mismos. Adicionalmente, la segunda corriente de alimentación podría contener cantidades más pequeñas de metano. Una segunda corriente de alimentación de este tipo podría ser, por ejemplo, una corriente de gas de reciclaje procedente de un proceso de gas reductor.

10 En una realización, la fracción molar entre CO₂ en la segunda corriente de alimentación y los hidrocarburos en la primera corriente de alimentación es mayor que 0,5. Una razón entre CO₂ en la segunda corriente de alimentación y los hidrocarburos en la primera corriente de alimentación pueden ser, p. ej., aproximadamente 1:1; aproximadamente 2:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 6:1 o incluso mayor.

En una realización, la primera corriente de alimentación comprende además hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, argón, hidrocarburos superiores, o mezclas de los mismos.

15 En una realización, la razón de vapor a carbono en la primera corriente de alimentación está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 2,0. En el caso de que todos los hidrocarburos del gas estén en forma de CH₄, la razón de vapor a carbono S/C correspondería a la razón entre H₂O y CH₄. En el caso de que el gas también comprenda hidrocarburos superiores, la razón S/C será menor que la razón H₂O/CH₄.

20 En una realización, la fuente de calor está dispuesta para calentar el material catalítico dentro del tubo del reformador a temperaturas de entre 650 °C y 950 °C. La presión dentro del tubo del reformador es superior a 0,5 MPa (5 barg) e inferior a 3,5 MPa (35 barg), por ejemplo entre 2,5 y 3,0 MPa (entre 25 y 30 barg).

En una realización, la segunda corriente de alimentación en la etapa f) se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 700 °C y aproximadamente 950 °C. Por la presente, el área de formación de carbono del diagrama límite de carbono (o "diagrama de Tøttrup") (véase la Fig. 6) se puede eludir y se puede producir un gas de síntesis en condiciones más críticas que reformando sin adición de dióxido de carbono calentado.

25 Según un aspecto adicional, la invención también se refiere a una planta para reformar una primera corriente de alimentación que comprende gas de hidrocarburo y vapor, comprendiendo la planta un reactor químico según la invención. El reactor químico está dispuesto para recibir una primera corriente de alimentación y una segunda corriente de alimentación y para producir un primer gas producto. El reactor químico comprende un punto de adición para la adición de una tercera corriente de alimentación al primer gas producto a un gas mixto, y un reactor adiabático que comprende un segundo material catalítico. El reactor adiabático está dispuesto para recibir el gas mixto y equilibrar la reacción de desplazamiento inverso del gas de agua para que el gas mixto proporcione un segundo gas producto que tiene una razón H₂/CO más baja que el primer gas producto. El reactor de desplazamiento inverso de gas de agua es, p. ej., un reactor adiabático de desplazamiento inverso de gas de agua. Por la planta de la invención, la adición de CO₂ tiene lugar tanto dentro de los tubos del reformador como aguas abajo del reformador. Por ello, se reduce la caída de temperatura dentro de la zona de adición de los tubos del reformador y, por tanto, se reduce el riesgo de formación de carbono. El segundo material catalítico puede ser similar al material catalítico descrito en relación con los otros aspectos de la invención. De manera alternativa, el segundo material catalítico puede ser un catalizador selectivo de desplazamiento inverso de gas de agua.

30

35

Breve descripción de los dibujos

40 Se explican las realizaciones de la presente invención, a modo de ejemplo, y con referencia a los dibujos adjuntos. Se debe señalar que los dibujos adjuntos ilustran solo ejemplos de realizaciones de la presente invención y, por lo tanto, no se han de considerar limitantes de su alcance, pues la invención puede admitir otras realizaciones igualmente eficaces.

45 Las Figs. 1 a 4b son dibujos esquemáticos que ilustran secciones transversales a través de realizaciones de un reactor químico de la invención;

La Fig. 5 es un diagrama que muestra la temperatura dentro de un tubo del reformador de la invención en función de la posición axial;

La Fig. 6 es un diagrama de límites de carbono que ilustra los límites de carbono en diferentes escenarios; y

La Fig. 7 es un dibujo de una planta química con un reformador de vapor y adición adicional de CO₂.

50

Descripción detallada

La siguiente es una descripción detallada de las realizaciones de la invención representadas en los dibujos adjuntos. Las realizaciones son ejemplos y se presentan con tanto detalle como para comunicar claramente la invención. Sin embargo, la cantidad de detalles ofrecidos no pretende limitar las variaciones anticipadas de las realizaciones; sino que, por el contrario, la intención ha de abarcar todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que se encuentren dentro del espíritu y alcance de la presente invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

La Fig. 1 es un dibujo esquemático que ilustra una sección transversal a través de un reactor químico 10 de la invención para llevar a cabo el reformado de una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor. Se utiliza un diseño de reformador típico para que el reactor químico 10 de la invención, también denominado "el reformador", comprenda una carcasa 11 que alberga una o más fuentes de calor 12, tales como quemadores, así como varios tubos del reformador 20 que contienen material catalítico 22, como se muestra mediante sombreado. En aras de la simplicidad, en la Fig. 1 solo se muestra un único tubo del reformador 20; sin embargo, normalmente el reformador comprende una multitud de tales tubos del reformador 20. El tubo del reformador 20 se coloca dentro de la carcasa y, durante su funcionamiento, se calienta mediante las fuentes de calor 12. La configuración que se muestra en la Fig. 1 es un reformador de combustión lateral. El tubo del reformador 20 tiene una primera entrada para alimentar una primera corriente de alimentación 40 a una primera zona de reacción de reformado 50 del tubo del reformador. El tubo del reformador 20 comprende además un conducto de alimentación 30 dispuesto para permitir que una segunda corriente de alimentación 45 sea conducida en contacto de intercambio de calor con el material catalítico 22 en la primera zona de reacción de reformado 50 y sea añadida a una segunda zona de reacción de reformado 60 del tubo del reformador 20 en los puntos de adición 61, donde la segunda zona de reacción de reformado 60 está situada aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado 50. En la realización mostrada en la Fig. 1, la segunda zona de reacción de reformado 60 consiste en la zona de adición o punto de adición 61 y la tercera zona de reacción de reformado aguas abajo del punto de adición. Por lo tanto, en la Fig. 1, la tercera zona de reacción de reformado constituye la mayor parte de la segunda zona de reacción de reformado 60, ya que la zona de adición está constituida por uno o más puntos de adición al menos a una distancia sustancialmente igual de la primera entrada al tubo del reformador 20. La segunda corriente de alimentación 45 se mantiene separada del material catalítico 22 hasta la segunda zona de reacción de reformado 60, es decir, hasta los puntos de adición 61. Durante el funcionamiento, el gas de proceso reformado rico en CO 70 sale del tubo del reformador 20/del reformador 10.

La Fig. 2 es un dibujo esquemático que ilustra una sección transversal a través de un reactor químico 110 de la invención para llevar a cabo el reformado de una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor.

El reactor químico 110 de la invención, también denominado "el reformador", comprenda una carcasa 111 que alberga una o más fuentes de calor 112, tales como quemadores, así como varios tubos del reformador 120 que contienen material catalítico 122, como se muestra mediante sombreado. El tubo del reformador 120 se coloca dentro de la carcasa y, durante su funcionamiento, se calienta mediante las fuentes de calor 112. La configuración que se muestra en la Fig. 2 es un reformador de combustión lateral. El tubo del reformador 120 tiene una primera entrada para alimentar la primera corriente de alimentación 140 a una primera zona de reacción de reformado 150 del tubo del reformador. El tubo del reformador 120 comprende además un conducto de alimentación 130 que tiene una primera parte que se extiende longitudinalmente a lo largo de la primera zona de reacción de reformado 150 y dispuesta para conducir una segunda corriente de alimentación 145 a lo largo de la primera zona de reacción de reformado 150 y una segunda parte dispuesta para la entrada de la segunda corriente de alimentación 145 en el material catalítico 122 dentro de la segunda zona de reacción de reformado 160 del tubo del reformador, donde la segunda zona de reacción de reformado 160 está situada aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado 150 (como se ve desde la primera y la segunda corrientes de alimentación). En la realización mostrada en la Fig. 2, la segunda parte del conducto de alimentación 130 se extiende desde el comienzo de la segunda zona de reacción de reformado 160 hasta el extremo inferior del conducto de alimentación 130. La segunda zona de reacción de reformado 160 contiene una zona de adición 161 correspondiente a la segunda parte del conducto de alimentación 130 y una tercera zona de reacción de reformado 162 aguas abajo de la zona de adición 161.

La segunda parte del conducto de alimentación 130 tiene una pluralidad de entradas a la segunda zona de reacción de reformado 160 como lo indican las flechas desde la segunda parte del conducto de alimentación 130 al material catalítico 122 del tubo del reformador, es decir, en la zona de adición 161 de la segunda zona de reacción de reformado 160. Las entradas pueden ser una pluralidad de entradas individuales desde el conducto de alimentación 130 hacia la zona de adición de la segunda zona de reacción de reformado 160, o las entradas pueden formarse eligiendo un material de fritada para la parte más inferior del conducto de alimentación (como se ve en la Fig. 2) que permite que la segunda corriente de alimentación 145 se libere en la zona de adición 161 de la segunda zona de reacción de reformado 160 a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal (no mostrado) del tubo del reformador 120. De manera alternativa (no mostrada), el conducto de alimentación 130 podría ser un tubo pasante que se extiende desde el extremo superior al inferior del tubo del reformador 120, donde solo una parte del mismo tiene entradas al tubo del reformador 120. El gas de proceso reformado rico en CO resultante 170 sale del tubo del reformador 120/del reformador 110.

La Fig. 3 es un dibujo esquemático que ilustra un reactor químico alternativo 210 de la invención. El reactor 210 es un reactor de tubo del reformador que tiene una pluralidad de tubos del reformador 220 dentro de una carcasa 211; sin embargo, en la Fig. 3 solo se muestra uno de dichos tubos del reformador 220. En funcionamiento, el tubo del reformador 220 se calienta mediante una o más fuentes de calor 212, tales como quemadores. En la realización mostrada en la Fig. 3, el tubo del reformador 220 es de combustión lateral. El tubo del reformador 220 tiene una primera entrada para alimentar una primera corriente de alimentación 240 a una primera zona de reacción de reformado 250 del tubo del reformador 220. Una segunda zona de reacción de reformado 260 se extiende desde la parte inferior de la primera zona de reacción de reformado 250 (como se ve en la Fig. 3) hasta el extremo inferior del tubo del reformador 220.

El tubo del reformador 220 comprende además un conducto de alimentación 230 que se extiende a lo largo de un eje longitudinal (no mostrado en la Fig. 3) del tubo del reformador 220, en la mayor parte de la longitud del tubo del reformador 220. La parte del tubo del reformador 220 que no es absorbida por el conducto de alimentación 230 se muestra llena con material catalítico 222. Por lo tanto, el conducto de alimentación 230 se extiende hacia la segunda zona de reacción de reformado 260. El conducto de alimentación 230 comprende un deflector 235 dispuesto para conducir la segunda corriente de alimentación 245 en contacto de intercambio de calor con la mayor parte de la segunda zona de reacción de reformado 260 antes de permitir que la segunda corriente de alimentación 245 entre en una zona de adición 261 de la segunda zona de reacción de reformado 245 a través de la segunda parte del conducto de alimentación 230. Esto se ilustra mediante las flechas que indican el flujo de la segunda corriente de alimentación 245 a lo largo del conducto de alimentación 230, donde la segunda corriente de alimentación 245 en el fondo del conducto de alimentación 230 se redirige hacia arriba a lo largo de la pared interior del conducto de alimentación 230, entre el conducto de alimentación y el deflector 235.

El conducto de alimentación 230 tiene una pluralidad de entradas a la zona de adición 261 de la segunda zona de reacción de reformado 260 como lo indican las flechas desde la segunda parte del conducto de alimentación 230 al material catalítico 222 del tubo del reformador. Las entradas pueden ser una pluralidad de entradas individuales desde el conducto de alimentación 230 hacia la segunda zona de reacción de reformado 260, o las entradas pueden formarse eligiendo un material de fritada para esta segunda parte del conducto de alimentación 230.

La segunda zona de reacción de reformado 260 del tubo del reformador 220 contiene así pues una zona de adición 261 y una tercera zona de reacción de reformado 262. De nuevo, en la primera zona de reacción de reformado 250, tiene lugar el reformado de la primera corriente de alimentación así como el intercambio de calor entre la primera zona de reacción de reformado y el conducto de alimentación. En la zona de adición 261 de la segunda zona de reacción de reformado 260, la segunda corriente de alimentación 245 se añade a la segunda zona de reacción de reformado 260 llena de catalizador. Aquí la segunda corriente de alimentación 245 se mezcla con la primera corriente de alimentación 240 parcialmente reformada. En la tercera zona de reacción de reformado, no se añade ninguna segunda corriente de alimentación adicional. En el presente caso, tiene lugar el reformado de la primera y segunda corrientes de alimentación, así como el intercambio de calor entre la segunda corriente de alimentación 245 dentro del conducto y el material catalítico en la tercera zona de reacción de reformado del tubo del reformador 220. Por lo tanto, la segunda corriente de alimentación 245 experimenta intercambio de calor tanto en la primera zona de reacción de reformado 250, como en la zona de adición 261 de la segunda zona de reacción de reformado 260 y en al menos una parte de, si no en toda, la tercera zona de reacción de reformado 262. El gas de proceso reformado rico en CO resultante 270 sale del tubo del reformador 220/del reformador 210.

Debe observarse que, aunque la Fig. 3 muestra una realización en la que el conducto de alimentación 230 no se extiende en toda la longitud del tubo del reformador 220, es concebible que el conducto de alimentación 230 se extienda a lo largo de toda la longitud del tubo del reformador 220 o incluso sobresalga a través del extremo inferior del tubo del reformador 220 (como se ve en la Fig. 3) hacia el interior de la carcasa 211 calentada por las fuentes de calor 212. Tales configuraciones proporcionarían un calentamiento adicional del segundo gas de alimentación 245.

La Fig. 4a es un dibujo esquemático que ilustra una sección transversal a través de un reactor químico 310 de la invención para llevar a cabo el reformado de una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor. El reactor químico 310 de la invención, también denominado "el reformador", comprenda una carcasa 311 que alberga una o más fuentes de calor 312, tales como quemadores, así como varios tubos del reformador 320 que contienen material catalítico 322 como se indica mediante sombreado. El tubo del reformador 320 se coloca dentro de la carcasa y, durante su funcionamiento, se calienta mediante las fuentes de calor 312. La configuración que se muestra en la Fig. 1 es un reformador de combustión lateral. El tubo del reformador 320 tiene una primera entrada para alimentar una primera corriente de alimentación 340 a una primera zona de reacción de reformado 350 del tubo del reformador. El tubo del reformador 320 comprende además un conducto de alimentación 330 dispuesto para permitir una segunda corriente de alimentación 345 en una segunda zona de reacción de reformado 360 del tubo del reformador 320, donde la segunda zona de reacción de reformado 360 está situada aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado 350 (como se ve desde la dirección de flujo de la primera corriente de alimentación).

En el reformador 310 mostrado en la Fig. 4a, la primera corriente de alimentación 340 se introduce en el tubo del reformador 320 en un primer extremo superior del mismo, mientras que el conducto de alimentación se extiende dentro del tubo del reformador desde un segundo extremo inferior del tubo del reformador 320.

También en esta realización, la primera zona de reacción de reformado se extiende desde el extremo superior del tubo del reformador 310, es decir, desde la entrada de la primera corriente de alimentación, a la segunda zona de reacción de reformado 360. La segunda zona de reacción de reformado 360 se extiende desde el(los) punto(s) de entrada 361 más aguas arriba (como se ve en la dirección de flujo de la primera corriente de alimentación) de la segunda corriente de alimentación 345 hasta el extremo inferior del tubo del reformador 310. La segunda zona de reacción de reformado 360 consiste en la zona de adición o los puntos de adición 361 y la tercera zona de reacción de reformado aguas abajo de los puntos de adición 361. Por lo tanto, en la Fig. 1, la tercera zona de reacción de reformado constituye la mayor parte de la segunda zona de reacción de reformado 360, ya que la zona de adición está constituida por uno o más puntos de adición 361 a una distancia al menos sustancialmente igual desde la primera entrada al tubo del reformador 320.

El gas de proceso reformado rico en CO 370 sale del tubo del reformador 320/del reformador 310.

La Fig. 4b es un dibujo esquemático que ilustra un tubo del reformador alternativo de la invención. La Fig. 4b muestra de forma simplificada una sección transversal a través de un reactor de tubo de bayoneta 410 según la invención. El reactor de tubo de bayoneta 410 tiene una pluralidad de tubos del reformador 420 dentro de una carcasa 411; sin embargo, en la Fig. 4b solo se muestra uno de dichos tubos del reformador 420. Los tubos del reformador 420, durante el funcionamiento, son calentados por fuentes de calor 412. El tubo del reformador 420 comprende un tubo exterior 424, que está abierto en una entrada para la entrada de una primera corriente de alimentación 440 en el extremo superior de la misma (como se ve en la Fig. 4b), en concreto, en la primera zona de reacción de reformado 450 del tubo del reformador 420. El tubo del reformador 420 está cerrado en su extremo inferior (como se ve en la Fig. 4b). La primera corriente de alimentación 440 normalmente comprende un gas de hidrocarburo y vapor. Dentro del tubo exterior 424 se sitúa y fija un tubo interior 426, espaciado coaxialmente del tubo exterior 424. El tubo interior 426 está abierto tanto en su extremo inferior como en su extremo superior. El tubo del reformador 420 comprende además un conducto de alimentación 430 espaciado coaxialmente de los tubos exterior e interior y colocado entre los tubos exterior e interior 424, 426. El conducto de alimentación 430 se extiende coaxialmente a lo largo de una parte del tubo interior 426 a lo largo del eje longitudinal (no mostrado en la Fig. 4b) del tubo del reformador 420. El conducto de alimentación 430 tiene una entrada para permitir que una segunda corriente de alimentación 445 entre en una segunda zona de reacción de reformado 460 del tubo del reformador 420. El catalizador 422 se proporciona dentro del tubo exterior 424, pero no dentro del conducto de alimentación 430 o el tubo interior 426. El catalizador 422 se muestra sombreado en la Fig. 4b.

En el reactor que se muestra en la Fig. 4b, el conducto de alimentación 430 tiene entradas al espacio lleno de catalizador del tubo exterior 440, como lo muestran las flechas en el extremo inferior del conducto de alimentación. Sin embargo, el conducto de alimentación podría tener una pluralidad de entradas a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador 420 o la parte inferior del conducto de alimentación 430 podría estar hecha de un material de fritada que permita que la segunda corriente de alimentación 445 se libere gradualmente hacia la segunda zona de reacción de reformado 460, es decir a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal del tubo del reformador 410.

Una primera corriente de alimentación 440 que comprende un gas de hidrocarburo y vapor se alimenta al tubo del reformador 420, es decir, la primera zona de reacción de reformado 450, a través de una o más entradas en el extremo superior del tubo del reformador 420. Posteriormente, el gas de proceso se hace pasar a través del catalizador 422 dispuesto entre las paredes del tubo exterior 424 y el conducto de alimentación 430. Habiendo pasado por la primera zona de reacción de reformado 450, el gas de proceso se mezcla, en una zona de adición de la segunda zona de reacción de reformado 460, con la segunda corriente de alimentación 445. Los gases mezclados se hacen pasar a través del catalizador 422 entre las paredes del tubo exterior 424 y el tubo interior 426 en la tercera zona de reacción de reformado (no mostrada en la Fig. 4b) dentro de la segunda zona de reacción de reformado 460. Posteriormente, el gas continúa hacia abajo (como se ve en la Fig. 4b) hasta que incide en el extremo inferior del tubo exterior 424, donde invierte su dirección y continúa dentro del tubo interior 426, a través del cual se extrae la corriente de gas como una corriente de producto 490. El intercambio de calor tiene lugar entre el gas de proceso dentro de la primera zona de reacción de reformado 450 y la segunda corriente de alimentación 445 dentro del conducto de alimentación 430, entre el gas de proceso en la segunda reacción de reformado 460 y el gas producto 490 en el tubo interior 426 así como entre la segunda corriente de alimentación 445 dentro del conducto de alimentación y el gas producto 490 en el tubo interior 426.

Debe entenderse que las Figs. 1 a 4b son dibujos esquemáticos que ilustran únicamente la parte relevante del reactor químico 10, 110, 210 y 310 de la invención. Por lo tanto, la carcasa 11, 111, 211 y 311 es en realidad una carcasa sustancialmente cerrada con paredes superior e inferior que no se muestran en las Figs. 1 a 4b. Además, las Figs. 1 a 4b no muestran entradas para proporcionar la primera corriente de alimentación y la segunda corriente de alimentación al tubo del reformador 20, 120, 220 y 320 o una salida para sacar una corriente de gas reformado desde el tubo del reformador 20, 120, 220 y 320 y del reactor químico 10, 110, 210 y 310. En las Figs. 1 a 4b, los reactores químicos 10, 110, 210 y 310 se muestran con un único tubo del reformador por simplicidad. Sin embargo, normalmente, la carcasa de un reactor químico alberga una pluralidad de tubos del reformador. Además, cabe señalar que aunque las realizaciones mostradas en las Figs. 1 a 4b son todos reformadores de combustión lateral, dentro del concepto de la invención son concebibles otros tipos de reformadores de combustión, tales como de combustión superior, reformadores de combustión escalonada o de combustión inferior.

En las Figs. 1 a 4b, la parte de los tubos del reformador que no es ocupada por el conducto de alimentación se muestra llena de material catalítico. Cabe señalar que es posible que el catalizador no llene todo el espacio disponible dentro del tubo del reformador, ya que puede haber material inerte presente, p. ej. encima del material catalítico, entre las zonas de reacción de reformado, y/o la parte más superior del tubo del reformador puede dejarse vacía.

5 También cabe señalar que en las realizaciones mostradas en las Figs. 1 y 4 se indica que la segunda corriente de alimentación entra en la segunda zona de reacción de reformado en un único punto a lo largo de la dirección longitudinal del tubo del reformador 10, 310. En este caso, la tercera zona de reacción de reformado puede considerarse que corresponde sustancialmente a la segunda zona de reacción de reformado, ya que la zona de adición de la segunda zona de reacción de reformado no tiene una extensión sustancial en la dirección longitudinal del tubo del reformador 10, 310.

10 La Fig. 5 es un diagrama que muestra la temperatura dentro de un tubo del reformador de la invención en función de la posición axial. El tubo del reformador utilizado tiene una longitud de 13 metros y podría ser, p. ej., un tubo del reformador 110 como se muestra en la Fig. 2. Una posición axial de 0 metros corresponde a la entrada al tubo del reformador y una posición axial de 13 metros corresponde a la salida del tubo del reformador. El tubo del reformador es de combustión lateral, como se muestra en la Fig. 2. Dentro del primer metro del tubo del reformador, la temperatura aumenta de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 785 °C. Una corriente de alimentación llega al material catalítico dentro del tubo del reformador después de la entrada, es decir, en una posición axial de aproximadamente 0 metros. Normalmente, la corriente de alimentación tiene una temperatura de 450-650 °C, cuando entra en el tubo del reformador, tal como, p. ej., de aproximadamente 650°C. La primera zona de reacción de reformado 150, donde la corriente de alimentación de entrada reacciona con el material del catalizador de reformado dentro del tubo del reformador corresponde a posiciones axiales entre aproximadamente 0 metros y aproximadamente 6 metros.

15 La segunda corriente de alimentación, normalmente una corriente de alimentación rica en CO₂, p. ej., de CO₂ puro, se introduce en el material catalítico del tubo del reformador en cuatro posiciones axiales diferentes, es decir, cuatro puntos diferentes a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador. En la Fig. 5, las cuatro posiciones axiales diferentes están a aproximadamente 6 metros, aproximadamente 7,5 metros, aproximadamente 9 metros y aproximadamente 10,5 metros. La segunda zona de reacción de reformado 160 se extiende así pues desde aproximadamente 6 metros hasta la salida del tubo del reformador en una posición axial de aproximadamente 13 metros. Dentro de la segunda zona de reacción de reformado 160, la zona de adición 161 se extiende desde la primera hasta la última entrada, es decir, desde aproximadamente 6 metros hasta aproximadamente 10,5 m, y la tercera zona de reacción de reformado 162 se extiende desde el extremo de la segunda zona de reacción de reformado hasta el extremo del tubo del reactor, es decir, desde aproximadamente 10,5 m hasta aproximadamente 13 metros. En la tercera zona de reacción de reformado 162 tiene lugar una conversión final y un calentamiento del gas de proceso.

20 Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua y su rápida velocidad de reacción, una caída de temperatura muy rápida sigue a los puntos de adición de la corriente de alimentación rica en CO₂ hacia la segunda zona de reacción de reformado. Para evitar la formación de carbono en los puntos de adición de la segunda corriente de alimentación al material catalítico que aloja la segunda zona de reacción de reformado, la temperatura del gas de proceso dentro de la segunda zona de reacción de reformado debe ser suficientemente alta para evitar una reducción de temperatura que podría conducir a la formación de carbono sobre el material catalítico. Sin embargo, cuando el tubo del reformador tiene múltiples entradas desde el conducto de alimentación a la segunda zona de reacción de reformado, el material catalítico y el gas de proceso dentro del tubo del reformador no necesitan ser tan altos como en el caso de solo entrada(s) en una única posición longitudinal a lo largo del tubo del reformador. En el caso de cuatro puntos de adición ilustrados en la Fig. 5, las caídas de temperatura en los puntos de adición son relativamente bajas. Los cálculos muestran que la aproximación media al equilibrio para las reacciones de formación de carbono nunca está dentro de los 10 °C. En este caso, el punto de operación del reactor reformador se mueve cuatro veces en el diagrama de límite de carbono de la Fig. 6 a lo largo de la línea H₂O/CH₄ = 1,0 desde el punto indicado "Entrada al reformador" hasta el punto indicado "Después de la adición de CO₂".

25 La segunda corriente de alimentación se precalienta antes de su entrada a la segunda zona de reacción de reformado, normalmente a una temperatura de aproximadamente 850 °C.

30 La Fig. 6 es un diagrama de límites de carbono que ilustra los límites de carbono en diferentes escenarios. Un diagrama de límite de carbono también se denomina "diagrama de Tøttrup". En general, es fundamental diseñar una planta de reformado para evitar la formación de carbono sobre el material catalítico en los tubos del reformador del reactor reformador. En este diagrama, una composición de gas dada tendrá una razón H/C y O/C fija, que se muestra en los ejes x e y, independientemente de hasta dónde hayan llegado las reacciones de reformado. Como ejemplo, un gas de alimentación que contiene 44 % de CH₄, 46 % de H₂O, 5 % de H₂, 4 % de CO₂, y 1 % de CO tiene una razón H/C y O/C de 5,67 y 1,12, respectivamente. Reformar este gas hasta un equilibrio a 950 °C y 2,5 MPa (25 bar) daría una composición de gas de 8 % CH₄, 9 % H₂O, 61 % de H₂, 2 % de CO₂, y 20 % de CO; sin embargo, las razones H/C y O/C de 5,67 y 1,12, respectivamente, no han cambiado. Adicionalmente, el diagrama contiene un eje que muestra la composición de un gas con una determinada razón H/C y O/C normalizada a una alimentación de solo H₂O, CH₄ y CO₂, como eje "H₂O/CH₄" y "CO₂/CH₄". Como ejemplo, el gas anterior con una razón H/C y O/C de 5,67 y 1,12, respectivamente, correspondería a un gas normalizado con "H₂O/CH₄" y "CO₂/CH₄" de 1,05 y 0,08, respectivamente.

La formación de carbono en los tubos de un reactor de reformado, también denominado "reformador", está dictada por la termodinámica y en un diseño típico de un reformador es un requisito que el reformador no tenga afinidad por la formación de carbono del gas equilibrado en ninguna parte del material catalítico. Esto significa que el gas de proceso o la corriente de alimentación tendrán que equilibrarse con agua para evitar el área de formación de carbono. Normalmente, el gas de proceso entra en el reformador a 400-500 °C, mientras que sale del reformador a aproximadamente 950 °C (sin experimentar temperaturas superiores a 1000 °C). Por lo tanto, al diseñar un reformador, no debe haber afinidad por la formación de carbono del gas equilibrado en ningún lugar en el intervalo de temperatura de 400 °C a 1000 °C. Este criterio se puede utilizar para evaluar el límite de carbono del reformador, como lo ilustra la línea denominada "Ni, T e [400;1000 °C]" en el diagrama de límite de carbono de la Fig. 6.

Si existe potencial para la formación de carbono, solo será cuestión de tiempo que sea necesario parar el reactor debido a una caída de presión demasiado alta. En un contexto industrial, esto será costoso debido a la pérdida de tiempo en la corriente y a la carga de un nuevo lote de material catalítico en los tubos del reformador. La formación de carbono en condiciones de reformado es en forma de bigotes de carbono. Esto es de naturaleza destructiva para el material catalítico y, por lo tanto, la regeneración del material catalítico no es una opción. Por lo tanto, el posible intervalo de operación para un reformador tubular estará definido por las condiciones que no tendrán potencial para la formación de carbono. Cuando se dispone de conocimientos suficientes sobre la termodinámica de la formación de carbono para un material catalítico específico, se puede calcular el límite exacto para la formación de carbono y esto se puede ilustrar mediante las curvas de límite de carbono representadas en el diagrama de límite de carbono de la Fig. 6. El límite de carbono para el grafito se muestra como la curva de puntos 1, mientras que el límite de carbono para un catalizador de níquel industrial se muestra en la curva 2.

Como los límites de carbono deben definirse en el peor de los casos, la curva del catalizador de níquel industrial representa un catalizador de níquel envejecido durante varios años en una planta de reformado donde el catalizador ha sido severamente sinterizado. Las curvas se derivan del principio del gas equilibrado y muestran las condiciones más severas (en función de las razones normalizadas H_2O/CH_4 y CO_2/CH_4 (o razones O/C y H/C) que pueden tolerarse en todo el intervalo de temperatura de 400 °C a 1000 °C a una presión de 2,55 MPa (25,5 bar). Se esperará la formación de carbono a la izquierda de las curvas y la operación sin riesgo de formación de carbono se esperará a la derecha de las curvas. Esto muestra que la tendencia a la formación de carbono aumenta al disminuir las razones CO_2/CH_4 y H_2O/CH_4 en el gas de alimentación. La severidad de la operación se puede definir en razón con la ubicación en comparación con las curvas de límite de carbono; La operación a la izquierda y mucho más allá de la curva límite de carbono se considera muy severa.

Las líneas de puntos (4a-4e) en la Fig. 6 muestran la razón equilibrada H_2/CO de un gas de síntesis producido a 950 °C y 2,55 MPa (25,5 bar) en función de la razón O/C y H/C o las razones normalizadas CO_2/CH_4 y H_2O/CH_4 . Por consiguiente, aumentando la razón CO_2/CH_4 de la corriente de alimentación disminuirá la razón H_2/CO . Las líneas muestran que la razón H_2/CO aumenta al aumentar la razón H/C, ya que es alrededor de 2,5 cuando H/C es alrededor de 5, mientras que es alrededor de 0,5 cuando H/C es alrededor de 1. Estas líneas también se traducen en la razón normalizada " H_2O/CH_4 " y " CO_2/CH_4 ", lo que demuestra que la razón H_2/CO del gas producto se puede controlar ajustando la adición de H_2O y CO_2 , donde más H_2O aumentará el producto hacia el gas rico en hidrógeno y más CO_2 aumentará el producto hacia el gas rico en CO. Sin embargo, al producir un gas de síntesis con una razón H_2/CO muy baja, será necesaria una alta razón H_2O/CH_4 simultánea para equilibrar la severidad del gas para evitar la formación de carbono sobre un catalizador de níquel. En la Fig. 6 se puede ver que producir un gas de síntesis con una razón H_2/CO inferior a 1 requiere un gran exceso de agua para evitar la formación de carbono. Como ejemplo, para producir un gas de síntesis de $H_2/C=0,7$ en un reformador estándar con un catalizador de níquel requerirá una composición de alimentación de $H_2O/CH_4 = 3$ y $CO_2/CH_4 = 4,5$.

Un principio de la presente invención se ilustra mediante la tercera curva límite de carbono 3 en la Fig. 6. Cuando el caso de reformado normal limita la temperatura del reactor a entre 400 °C y 1000 °C, el concepto de esta invención utiliza que este límite se puede mover si se cambia el intervalo de temperatura. Por lo tanto, si el límite inferior de temperatura se aumenta a 800 °C, el límite para la formación de carbono cambiará por consiguiente, como lo muestra la diferencia en las dos curvas límite de carbono para el carbono grafito, 1 y 3, respectivamente.

En un proceso SPARG (Reformado Pasivado con Azufre), el azufre se utiliza para envenenar selectivamente los sitios más activos y, de esta manera, prevenir la formación de carbono mientras se mantiene cierta actividad para el reformado. Por lo tanto, el proceso SPARG ofrece una ruta para eludir las curvas límite de carbono de la Fig. 6. Sin embargo, comparando el reformado desplazado de CO_2 de la presente invención a SPARG, el reformado desplazado de CO_2 tiene al menos la ventaja de que no es necesario añadir azufre, lo que hace que el tamaño del sistema sea significativamente menor.

De manera alternativa, se pueden usar catalizadores de metales nobles para eludir un poco los límites de carbono de la Fig. 6, ya que los metales nobles generalmente tienen una menor tendencia a la formación de carbono en comparación con los catalizadores de níquel. Por lo tanto, el catalizador de metal noble ofrece una ruta para operar en condiciones severas sin formación de carbono. Sin embargo, los catalizadores de metales nobles son más caros que los catalizadores de níquel y, hasta donde sabemos, nunca se ha evaluado a escala industrial un funcionamiento muy severo sobre catalizadores de metales nobles.

Como ejemplo de la presente invención, considérese un caso en el que se desea un gas de síntesis con una razón H_2/CO de 0,7. Una mezcla de vapor y metano 40, 140, 240, 340 se alimenta a la primera zona de reacción de reformado 50, 150, 250, 350 de un tubo del reformador 10, 110, 210, 310, y la razón entre el vapor (H_2O) y el metano (CH_4) se elige con respecto al límite de carbono típico para los catalizadores de Ni (la curva en la Fig. 6 con puntos y líneas alternos, es decir, la curva 2) y el gas de síntesis deseado. El tubo del reformador 10, 110, 210, 310 contiene un catalizador de reformado típico 22, 122, 222, 322 en la primera y segunda zonas de reacción de reformado como se muestra mediante el sombreado en las Figs. 1 a 4b. Dicho catalizador de reformado puede ser un catalizador a base de níquel; sin embargo, se podría utilizar prácticamente cualquier catalizador adecuado para el reformado.

Para producir el gas deseado, se elige operar a una razón H_2O/CH_4 de 1, ilustrada por la cruz indicada por "Entrada al reformador" en la Fig. 6. Una alimentación rica en CO_2 (en el ejemplo actual, CO_2 puro) se alimenta a un conducto de alimentación 30, 130, 230, 330 que no alberga material catalítico.

Hacia el fondo de la primera zona de reacción de reformado 50, 150, 250, 350 la temperatura del gas en la primera zona de reacción de reformado 50, 150, 250, 350 así como la temperatura del gas rico en CO_2 dentro del conducto de alimentación 30, 130, 230, 330 están ambos a aproximadamente $850\text{ }^\circ\text{C}$ o más. Esta temperatura se determina en función de la composición real del gas. Este punto a lo largo del eje longitudinal del tubo del reformador 10, 110, 210, 310, correspondiente a la transición entre la primera y la segunda zonas de reacción de reformado, es donde el gas parcialmente reformado dentro de la primera zona de reacción de reformado se mezcla con el gas rico en CO_2 calentado. La adición del gas rico en CO_2 calentado en la segunda zona de reacción de reformado desplaza el punto de operación dentro del diagrama de límite de carbono en la Fig. 6 desde la cruz denominada "Entrada al reformador" a la cruz denominada "Después de la adición de CO_2 ", correspondiente a una razón H_2O/CH_4 sin cambios de 1, pero un cambio en la razón CO_2/CH_4 a aproximadamente 2,6 (en lugar de una razón CO_2/CH_4 de 0 antes de la adición de gas rico en CO_2).

Aguas abajo del punto de adición del gas rico en CO_2 , es decir, en la segunda zona de reacción de reformado, el gas se reforma aún más para lograr una conversión suficiente de metano y finalmente sale del tubo del reformador 10, 110, 210, 310 a una temperatura de aproximadamente $950\text{ }^\circ\text{C}$ y una razón H_2/CO de 0,7. En este caso, el gas de proceso global tiene razones normalizadas $H_2O/CH_4 = 1$ y $CO_2/CH_4 = 2,6$. Debido a que el gas se mantiene por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ desde el punto de adición de CO_2 , ya no es la curva límite de carbono 2, la que dicta el límite para la formación de carbono, sino la curva límite de carbono 3. Como se ve en la Fig. 3, el nuevo punto de funcionamiento (indicado "después de la adición de CO_2 " en la Fig. 3) se coloca en el lado derecho de la curva límite de carbono 3 y, por lo tanto, no se espera la formación de carbono. Para lograr un gas de salida que tenga una razón H_2/CO de 0,7 con un tubo del reformador convencional que tiene un catalizador a base de níquel, el gas de proceso total tendría razones $H_2O/CH_4 = 3$ y $CO_2/CH_4 = 4,5$. En consecuencia, la co-alimentación de CO_2 y H_2O de la presente invención es significativamente menor en comparación con la alimentación en el caso del reformador a base de níquel.

La Fig. 7 es un dibujo de una planta química 100 con un reformador de vapor 10 según la invención y adición adicional de CO_2 . Para evitar la caída de temperatura en la zona de adición de la segunda zona de reacción de reformado de los tubos del reactor reformador, la adición de CO_2 que tiene lugar dentro de los tubos del reformador se complementa con una adición posterior de una corriente 45' de gas rico en CO_2 caliente aguas abajo del reactor de reformado 10. Como se ve en la Fig. 7, la corriente 75 de gas resultante se equilibra posteriormente sobre un reactor adiabático 90 dispuesto para facilitar la reacción de desplazamiento inverso de gas de agua (RWGS) y potencialmente también la reacción de reformado/metanación, dando como resultado una corriente 80 de gas producto rico en CO . El reactor adiabático 90 comprende un segundo material catalítico, p. ej. material catalítico dispuesto tanto para el desplazamiento inverso del gas agua como para la reacción de vapor de metano. Sin embargo, el segundo material catalítico también podría ser un catalizador selectivo de desplazamiento inverso de gas de agua. De la Tabla 2 a continuación, se puede observar que la razón H_2/CO de la corriente de gas producto 80 de la planta 100 es $30,5/42,1 = 0,72$, que corresponde sustancialmente a la razón H_2/CO de la corriente de producto en la Tabla 1; sin embargo, en la planta 100 de la Fig. 7, el CO_2 añadido se ha dividido, minimizando así el riesgo de formación de carbono. Cabe señalar que la corriente 45' de gas rico en CO_2 añadida aguas abajo del reformador 10 podría contener más componentes que CO_2 . Además, el concepto de dividir la adición de CO_2 también podría implicar aún más adiciones de corriente(s) de gas rico en CO_2 aguas abajo del reactor RWGS 90 seguido de equilibrado en reactor(es) RWGS adicionales. También cabe señalar que aunque la Fig. 7 muestra la planta 100 con el reactor 10 de la Fig. 1, cualquiera de los reactores de la invención podría usarse en la planta 100.

Ejemplos:

Un ejemplo del proceso se ilustra en la Tabla 1, a continuación. Una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor y que tiene una razón S/C de 1 se alimenta a la primera zona de reacción de reformado de un reformador o tubo del reformador 10 de la invención como se muestra en la Fig. 1. Esta primera corriente de alimentación se calienta y reforma a una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$, dentro de la primera zona de reacción de reformado. Posteriormente, se mezcla con CO_2 que se ha calentado a $850\text{ }^\circ\text{C}$, mediante intercambio de calor entre la primera zona de reacción de reformado y el conducto de alimentación, mientras se desplaza dentro del conducto de alimentación. Antes de mezclar el CO_2 y el gas de proceso dentro de la primera zona de reacción de reformado, la razón de H_2/CO es de 3,95. Posteriormente a la mezcla del gas de proceso dentro de la primera zona de reacción de reformado y el CO_2 del conducto de alimentación, es decir, en la segunda zona de reacción de reformado, el gas de

proceso mezclado se calienta aún más a 950 °C mediante calentadores, mientras el reformado continúa teniendo lugar. El gas producto resultante es un gas de síntesis que tiene una razón H₂/CO = 0,7 a 950 °C.

Tabla 1: Ejemplo de proceso (Fig. 1)

Alimentación (40) CH ₄ [Nm ³ /h]	1000
Alimentación (40) H ₂ O [Nm ³ /h]	1000
Alimentación (45) CO ₂ [Nm ³ /h]	2600
P [MPa (bar)]	2,55 (25,5)
T _{adición}	850
H ₂ /CO antes de la adición de CO ₂	3,95
Temp. de la alimentación de CO ₂ [°C] (45) antes de la adición	850
T _{salida} [°C]	950
H ₂ /CO salida	0,70
Salida de deslizamiento de metano [% seco]	0,54

5 Por lo tanto, cuando se utiliza el reactor químico, el tubo del reformador o el proceso según la invención, los problemas de formación de carbono durante el reformado de un gas rico en CO₂ se alivian. Esto se debe al hecho de que los límites de carbono se eluden, como se muestra en el diagrama de límites de carbono de la Fig. 6, añadiendo CO₂ a la parte caliente del material catalítico en un tubo del reformador.

10 En el ejemplo descrito anteriormente, la segunda corriente de alimentación es una corriente calentada de CO₂ puro. De manera alternativa, la segunda corriente de alimentación podría ser CO₂, H₂O, H₂, CO, O₂, H₂S y/o SO₂. Una segunda corriente de alimentación de este tipo podría ser, por ejemplo, una corriente de gas de reciclaje procedente de un proceso de gas reductor, como se describe a continuación.

Tabla 2: Ejemplo de proceso (Fig. 7)

	Reformador	RWGS
T de entrada [°C]	650	912
T de salida [°C]	950	906
MDCT de salida [°C]	1159	1062
NG adición de alimentación [Nm ³ /h]	1000	-
Adición de alimentación de H ₂ O [Nm ³ /h]	1000	-
Adición de alimentación de CO ₂ [Nm ³ /h]	2000*	600**
Salida de H ₂ [% molar en seco]	36,9	30,5
Salida de CO [% molar en seco]	43,2	42,1

*El CO₂ se añade mediante un conducto de alimentación como segunda alimentación, como p. ej. en la Fig. 1.

15 **La segunda corriente de gas rica en CO₂ se calienta a 650 °C antes de mezclarla con el gas 70.

PROCESO DE GAS REDUCTOR:

Como se ha mencionado, el reactor, el tubo del reformador y el proceso de la invención también son adecuados para reformado cuando la segunda corriente de alimentación es una corriente de reciclaje de un proceso de gas reductor. Una corriente de reciclaje de este tipo podría surgir de una síntesis de alcohol superior y normalmente comprendería principalmente CO_2 y una fracción más pequeña de H_2S . De manera alternativa, la corriente de reciclaje podría surgir de los procesos de reducción del hierro, como el conocido bajo la marca "Midrix". Como se ha mencionado anteriormente, la formación de carbono en un reformador está dictada por la termodinámica y el material catalítico en el reformador no debe tener afinidad por la formación de carbono en ninguna parte del material catalítico.

En un reformador tradicional, la corriente de alimentación de hidrocarburos de entrada tendría que equilibrarse con agua para evitar el área de formación de carbono como se describe en relación con la Fig. 6. Normalmente, la corriente de alimentación de hidrocarburos entra en un reformador de gas reductor a una temperatura de entre aproximadamente 500 y aproximadamente 600 °C, dejando el reformador de gas reductor a una temperatura de aproximadamente 950 °C, al menos sin experimentar temperaturas superiores a los 1000 °C. De este modo, al diseñar un reformador de gas reductor, no debe haber afinidad por la formación de carbono entre 500 y 1000 °C. La formación de carbono se ve algo dificultada por la presencia de azufre en el gas reductor recirculado que contiene azufre procedente de los metales a reducir, pero el proceso está limitado por la formación de carbono a niveles bajos de H/C y por el contenido de hidrocarburos superiores en la alimentación. Se entiende que los hidrocarburos superiores denotan hidrocarburos con más de un átomo de carbono, tal como etano, etileno, propano, propileno, etc.

En el reactor reformador, el tubo del reformador y el proceso según la invención utilizados en conexión con una planta de gas reductor, la primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor se introduce en una primera zona de reacción de reformado del tubo del reformador. Esta primera zona de reacción de reformado alberga material catalítico de reformado, normalmente catalizador a base de níquel. La corriente de alimentación de reciclaje procedente de la planta de gas reductor se alimenta como una segunda corriente de alimentación a una segunda zona de reacción de reformado del tubo del reformador, situado aguas abajo de la primera zona de reacción de reformado. La corriente de alimentación de reciclaje de la planta de gas reductor puede conducirse dentro de un conducto de alimentación dentro de la primera zona de reacción de reformado de modo que la corriente de alimentación de reciclaje se caliente mediante intercambio de calor con el material catalítico y el gas de proceso dentro de la primera zona de reacción de reformado antes de mezclar la corriente de alimentación de reciclaje y el gas de proceso así calentados en las entradas desde el conducto de alimentación al área de transición entre la primera y la segunda zona de reacción de reformado.

Mediante el proceso, el reformador y el tubo del reformador de la invención, el reformado de la primera corriente de alimentación que comprende gas de hidrocarburo y vapor se llevará a cabo en condiciones que no conduzcan a la formación de carbono y la adición de gas reciclado precalentado de la planta de gas reductor permitirá la producción de un gas con baja razón H_2/CO .

La presente invención describe que se añade vapor (agua) a una corriente de alimentación de hidrocarburos, normalmente gas natural, para permitir su reformado con vapor. En una planta de gas reductor, el gas reciclado del horno de reducción de metales de la planta de gas reductor contiene agua. Por tanto, se debe eliminar agua de esta corriente de gas de reciclaje y se debe añadir a la primera corriente de alimentación antes del reformado con vapor de esta corriente. Es posible que quede algo de vapor en la corriente de alimentación de reciclaje, es decir, la segunda corriente de alimentación, para permitir el precalentamiento de esta corriente antes de mezclarla con el gas de proceso reformado con vapor dentro de la primera zona de reacción de reformado del tubo del reformador. Sin embargo, para obtener razones H_2/CO bajas, es preferible que se minimice la cantidad de agua mantenida en la corriente de alimentación de reciclaje.

La corriente de reciclaje de gas reductor normalmente comprende al menos un 50 % en moles en seco de CO_2 y uno o más de los siguientes: vapor, metano, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y monóxido de carbono, dióxido de azufre, nitrógeno y argón.

Si bien la invención se ha ilustrado mediante una descripción de varias realizaciones y aunque estas realizaciones se han descrito con considerable detalle, no es la intención del solicitante restringir o limitar de ninguna manera el alcance de las reivindicaciones adjuntas a tal detalle. Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente ventajas y modificaciones adicionales. Por lo tanto, la invención en sus aspectos más amplios no se limita a los detalles específicos, métodos representativos y ejemplos ilustrativos mostrados y descritos.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor químico para llevar a cabo el reformado de una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor, comprendiendo dicho reactor químico:

- una carcasa que comprende una fuente de calor,

5 - un tubo del reformador que aloja el material catalítico, estando colocado dicho tubo del reformador dentro de la carcasa y dispuesto para ser calentado por dicha fuente de calor, comprendiendo dicho tubo del reformador una primera entrada para alimentar dicha primera corriente de alimentación a una primera zona de reacción de reformado de dicho tubo del reformador,

10 - donde dicho tubo del reformador comprende un conducto de alimentación dispuesto para conducir una segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con dicho material catalítico alojado dentro de dicho tubo del reformador y permitir que dicha segunda corriente de alimentación entre en una segunda zona de reacción de reformado de dicho tubo del reformador, estando situada dicha segunda zona de reacción de reformado aguas abajo de dicha primera zona de reacción de reformado, donde dicha segunda corriente de alimentación comprende al menos un 50 % en moles en seco de CO₂ y donde dicha segunda corriente de alimentación se calienta antes de su introducción en la segunda zona de reacción de reformado de dicho tubo del reformador,

15 en donde dicho conducto de alimentación está configurado de manera que dicha segunda corriente de alimentación solo esté en contacto con el material catalítico en dicha segunda zona de reacción de reformado, en donde dicha segunda corriente de alimentación se mezcla con una primera corriente de alimentación parcialmente reformada,

20 en donde dicho conducto de alimentación comprende una primera parte dispuesta para conducir dicha segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con el material catalítico alojado dentro de dicho tubo del reformador, y una segunda parte dispuesta para introducir dicha segunda corriente de alimentación en dicha segunda zona de reacción de reformado de dicho tubo del reformador y en donde dicha segunda parte comprende segundas entradas en más de un punto a lo largo de un eje longitudinal de dicho tubo del reformador y/o un material de fritada que se extiende a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal para permitir que dicha segunda corriente de alimentación se libere en dicha segunda zona de reacción de reformado a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal del tubo del reformador que aloja dicho conducto de alimentación.

25 2. Un reactor químico según la reivindicación 1, en donde dicho conducto de alimentación se extiende dentro de dicha segunda zona de reacción de reformado y dicho conducto de alimentación comprende un deflector dispuesto para conducir dicha segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con al menos una parte de dicha segunda zona de reacción de reformado antes de permitir que dicha segunda corriente de alimentación entre en dicha segunda zona de reacción de reformado a través de dicha segunda parte.

30 3. Un reactor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde dicho conducto de alimentación se extiende dentro de dicho tubo del reformador desde un primer y/o segundo extremos de dicho tubo del reformador hasta dicha segunda zona de reacción de reformado.

35 4. Un reactor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la fuente de calor es capaz de calentar el material catalítico dentro del tubo del reformador a una temperatura máxima de al menos 750 °C.

5. Un reactor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho conducto de alimentación es de un material capaz de soportar temperaturas de al menos hasta 850 °C.

6. Un reactor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además comprende

40 medios de intercambio de calor para calentar dicha segunda corriente de alimentación a una temperatura de al menos 700 °C.

45 7. Un tubo del reformador que aloja material catalítico y para permitir que dicho material catalítico se caliente mediante una fuente de calor externa, teniendo dicho tubo del reformador una primera entrada dispuesta para permitir que una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor sea alimentada a una primera zona de reacción de reformado de dicho tubo del reformador, en donde dicho tubo del reformador comprende un conducto de alimentación dispuesto para conducir una segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con dicho material catalítico alojado dentro de dicho tubo del reformador y para permitir que dicha segunda corriente de alimentación entre en una segunda zona de reacción de reformado en dicho tubo del reformador, estando situada dicha segunda zona de reacción de reformado aguas abajo de dicha primera entrada, en donde dicha segunda corriente de alimentación comprende al menos 50 % en moles en seco de CO₂ y en donde dicha segunda corriente de alimentación se calienta antes de su introducción en la segunda zona de reacción de reformado de dicho tubo del reformador, y en donde dicho conducto de alimentación está configurado de manera que dicha segunda corriente de alimentación solo está en contacto con el material catalítico en dicha segunda zona de reacción de reformado, en donde dicha segunda corriente de alimentación se mezcla con una primera corriente de alimentación parcialmente reformada, en donde dicho conducto de alimentación comprende una primera parte dispuesta para conducir dicha

- segunda corriente de alimentación a lo largo de dicha primera zona de reacción de reformado, y una segunda parte dispuesta para introducir dicha segunda corriente de alimentación en dicho tubo del reformador, y en donde dicha segunda parte tiene segundas entradas en más de un punto a lo largo de un eje longitudinal de dicho tubo del reformador y/o comprende un material de frita que se extiende a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal para permitir que dicha segunda corriente de alimentación se libere en dicha segunda zona de reacción de reformado a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal del tubo del reformador que aloja dicho conducto de alimentación.
- 5
8. Un tubo del reformador según la reivindicación 7, en donde dicho conducto de alimentación se extiende dentro de dicha segunda zona de reacción de reformado y dicho conducto de alimentación comprende un deflector dispuesto para conducir dicha segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con al menos una parte de dicha segunda zona de reacción de reformado antes de permitir que dicha segunda corriente de alimentación entre en dicha segunda zona de reacción de reformado a través de dicha segunda parte.
- 10
9. Un tubo del reformador según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en donde dicho conducto de alimentación se extiende dentro de dicho tubo del reformador desde un primer y/o segundo extremos de dicho tubo del reformador hasta dicha segunda zona de reacción de reformado.
- 15
10. Un proceso de reformado de una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor en un reactor químico, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- a) calentar un tubo del reformador que comprende material catalítico, estando colocado dicho tubo del reformador dentro de una carcasa del reactor químico, albergando dicha carcasa una fuente de calor para dicho calentamiento,
- b) introducir dicha primera corriente de alimentación en una primera entrada en una reacción de reformado de dicho tubo del reformador,
- 20
- c) llevar a cabo la reacción de reformado de dicha primera corriente de alimentación dentro de la primera zona de reacción de reformado,
- d) introducir una segunda corriente de alimentación en un conducto de alimentación, en donde dicho conducto de alimentación está configurado de manera que dicha segunda corriente de alimentación solo esté en contacto con el material catalítico en dicha segunda zona de reacción de reformado, en donde dicha segunda corriente de alimentación se mezcla con una primera corriente de alimentación parcialmente reformada,
- 25
- e) conducir dicha segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con el material catalítico alojado dentro de dicho tubo del reformador, e introducir dicha segunda corriente de alimentación en una segunda zona de reacción de reformado en dicho tubo del reformador, y
- 30
- f) llevar a cabo la reacción de reformado de dicha primera corriente de alimentación y dicha segunda corriente de alimentación dentro de dicha segunda zona de reacción de reformado,
- en donde dicha segunda zona de reacción de reformado está situada aguas abajo de dicha primera zona de reacción de reformado, donde dicha segunda corriente de alimentación comprende al menos un 50 % en moles en seco de CO₂ y donde dicha segunda corriente de alimentación se calienta antes de su introducción en la segunda zona de reacción de reformado de dicho tubo del reformador,
- 35
- en donde la etapa e) comprende conducir dicha segunda corriente de alimentación dentro de una primera parte de dicho conducto de alimentación dispuesta para conducir dicha segunda corriente de alimentación a lo largo de dicha primera zona de reacción de reformado en contacto de intercambio de calor con el material catalítico alojado dentro de dicho tubo del reformador, e introducir dicha segunda corriente de alimentación en dicho tubo del reformador a través de segundas entradas en una segunda parte de dicho conducto de alimentación y/o a través de un material de frita que se extiende a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal, y en donde la etapa e) comprende introducir dicha segunda corriente de alimentación en dicha segunda zona de reacción de reformado en más de un punto a lo largo de un eje longitudinal de dicho tubo del reformador y/o en un material de frita que se extiende a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal para permitir que dicha segunda corriente de alimentación se libere a lo largo de al menos una parte del eje longitudinal de dicho tubo del reformador que aloja dicho conducto de alimentación.
- 40
- 45
11. Un proceso según la reivindicación 10, en donde dicha segunda corriente de alimentación se conduce desde un primer y/o segundo extremo de dicho tubo del reformador hasta dicha segunda zona de reacción de reformado.
12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en donde la etapa e) comprende conducir dicha segunda corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor con al menos una parte de una extensión longitudinal de dicha segunda zona de reacción de reformado.
- 50
13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde dicha segunda corriente de alimentación comprende: al menos 90 % en moles en seco de CO₂.

14. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la segunda corriente de alimentación comprende además uno o más de los siguientes: vapor, hidrógeno, monóxido de carbono, oxígeno, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, nitrógeno, metano y argón.
- 5 15. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la fracción molar entre CO₂ en dicha segunda corriente de alimentación y los hidrocarburos en la primera corriente de alimentación es mayor que 0,5.
16. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en donde dicha primera corriente de alimentación comprende además hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, argón e hidrocarburos superiores.
- 10 17. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en donde la razón de vapor a carbono en la primera corriente de alimentación está entre 0,7 y 2,0.
18. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, en donde dicha fuente de calor está dispuesta para calentar el material catalítico dentro del tubo del reformador a temperaturas de entre 650 °C y 950 °C.
19. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, en donde dicha segunda corriente de alimentación en la etapa f) se calienta a una temperatura de entre 700 °C y 950 °C.
- 15 20. Una planta para reformar una primera corriente de alimentación que comprende un gas de hidrocarburo y vapor, comprendiendo dicha planta un reactor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, estando dispuesto dicho reactor químico para recibir una primera corriente de alimentación y una segunda corriente de alimentación y para producir un primer gas producto y comprendiendo además:
- 20 - un punto de adición para la adición de una tercera corriente de alimentación al primer gas producto a un gas mixto, y
- un reactor adiabático que comprende un segundo material catalítico, estando dispuesto dicho reactor adiabático para recibir el gas mixto y equilibrar la reacción de desplazamiento inverso del gas de agua para que el gas mixto proporcione un segundo gas producto que tiene una razón H₂/CO más baja que el primer gas producto.

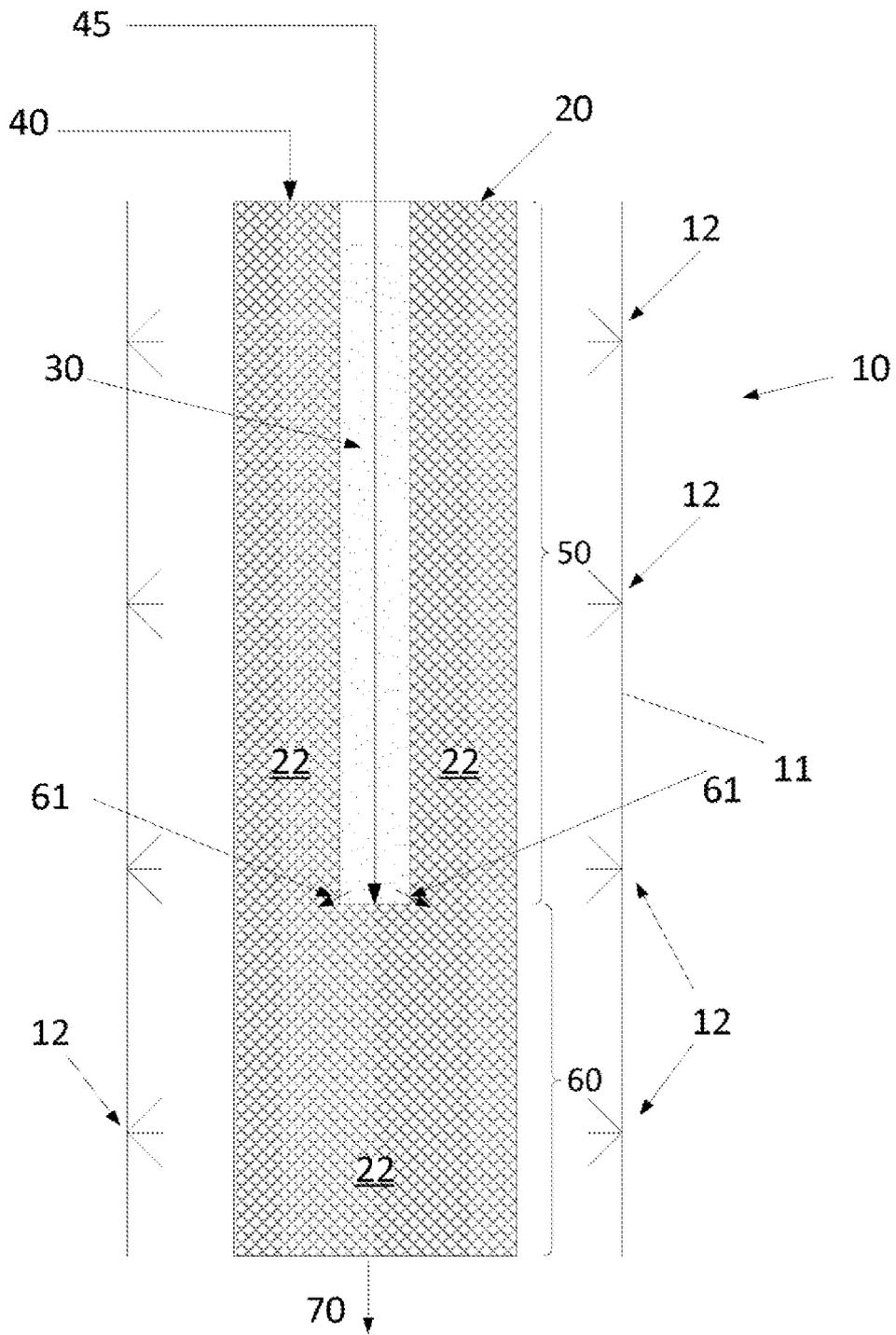


Fig. 1

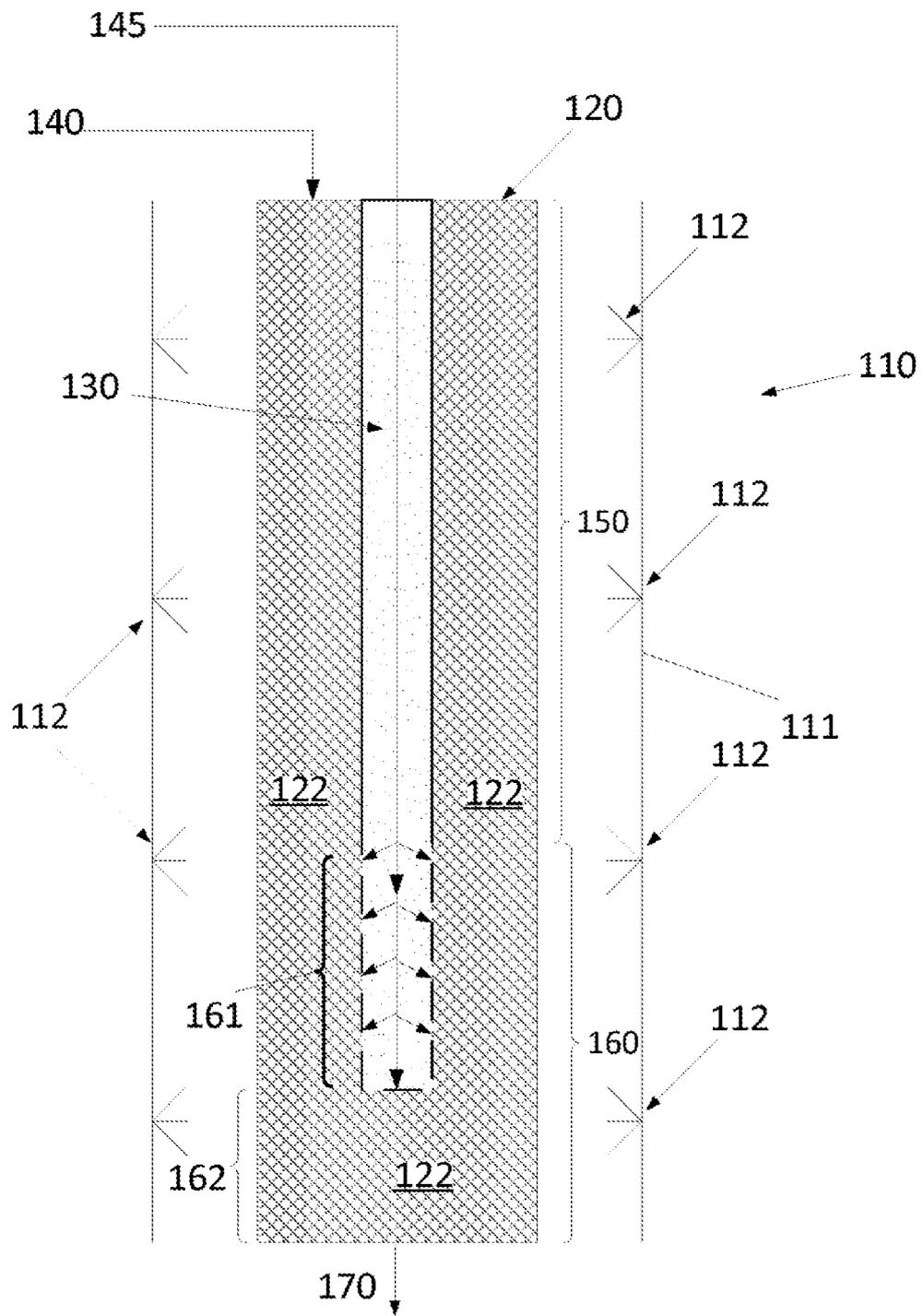


Fig. 2

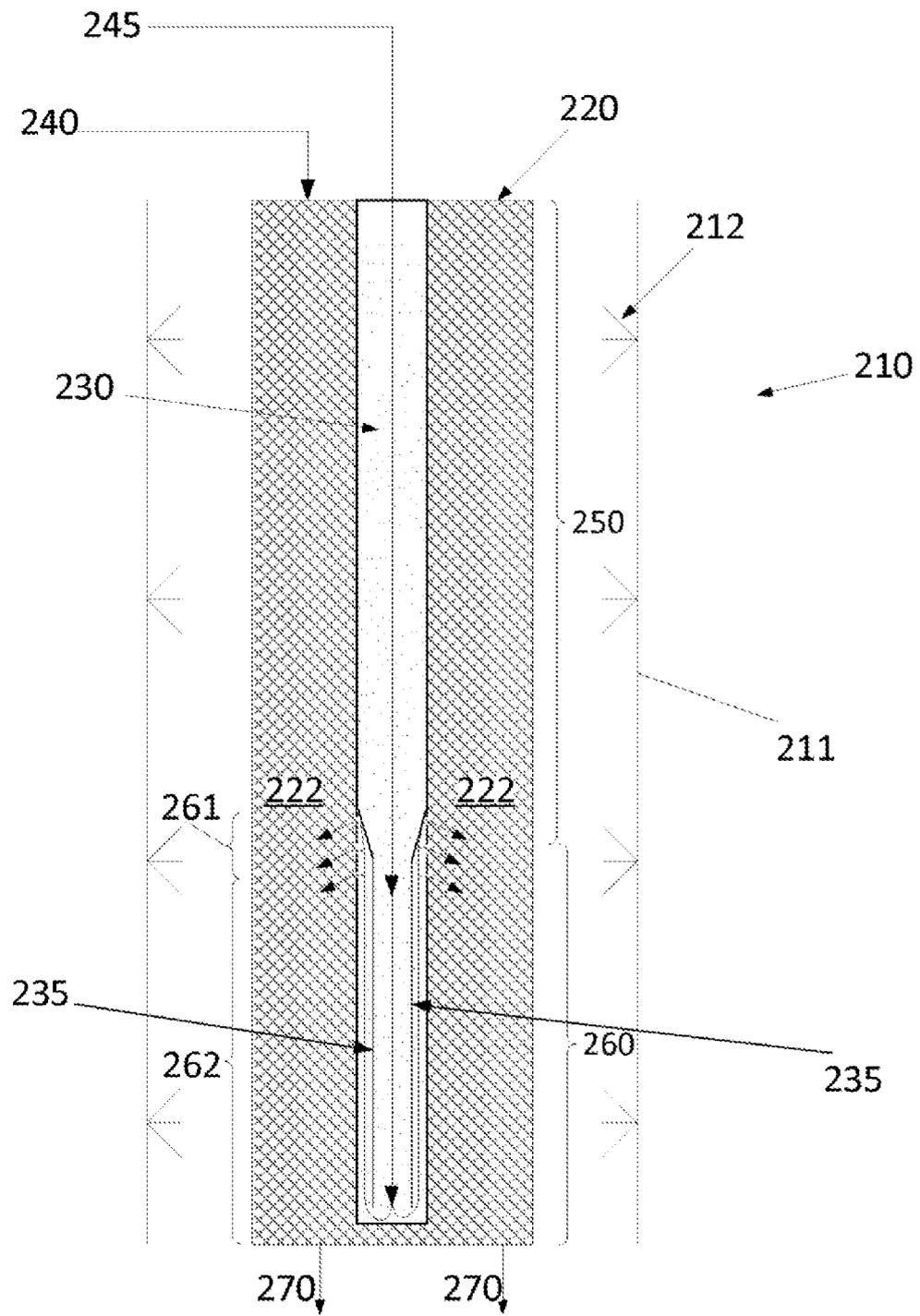


Fig. 3

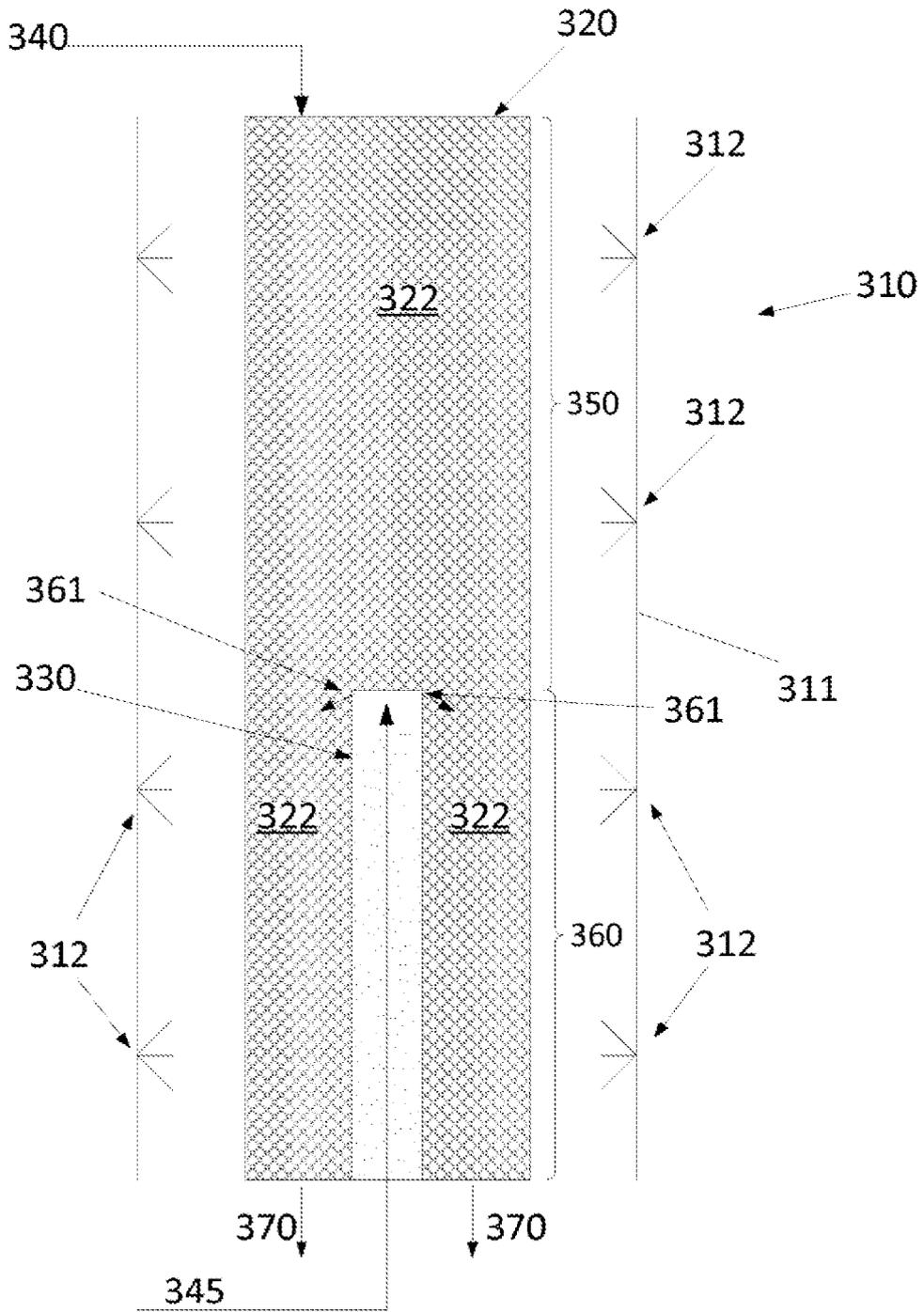


Fig. 4a

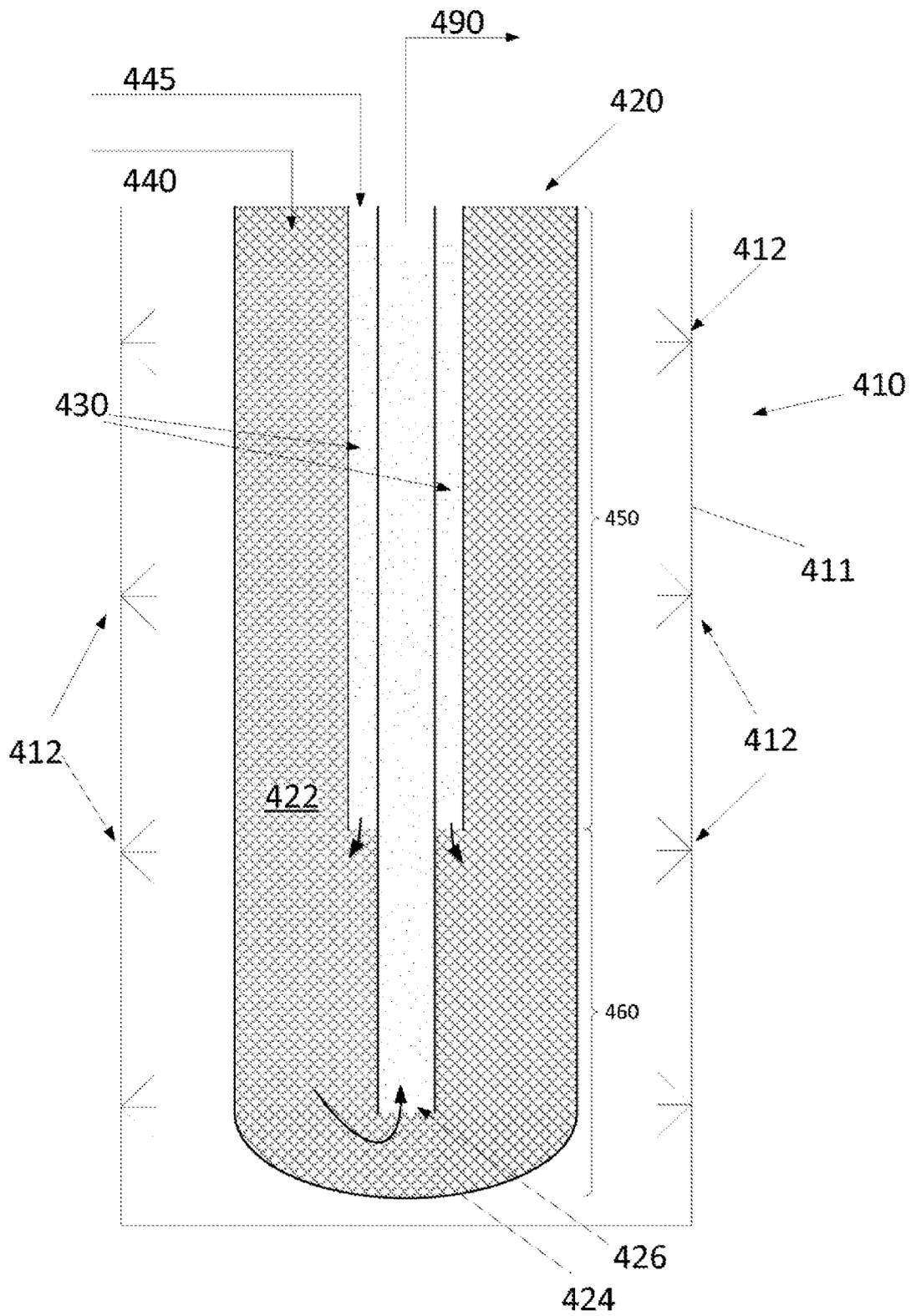


Fig. 4b

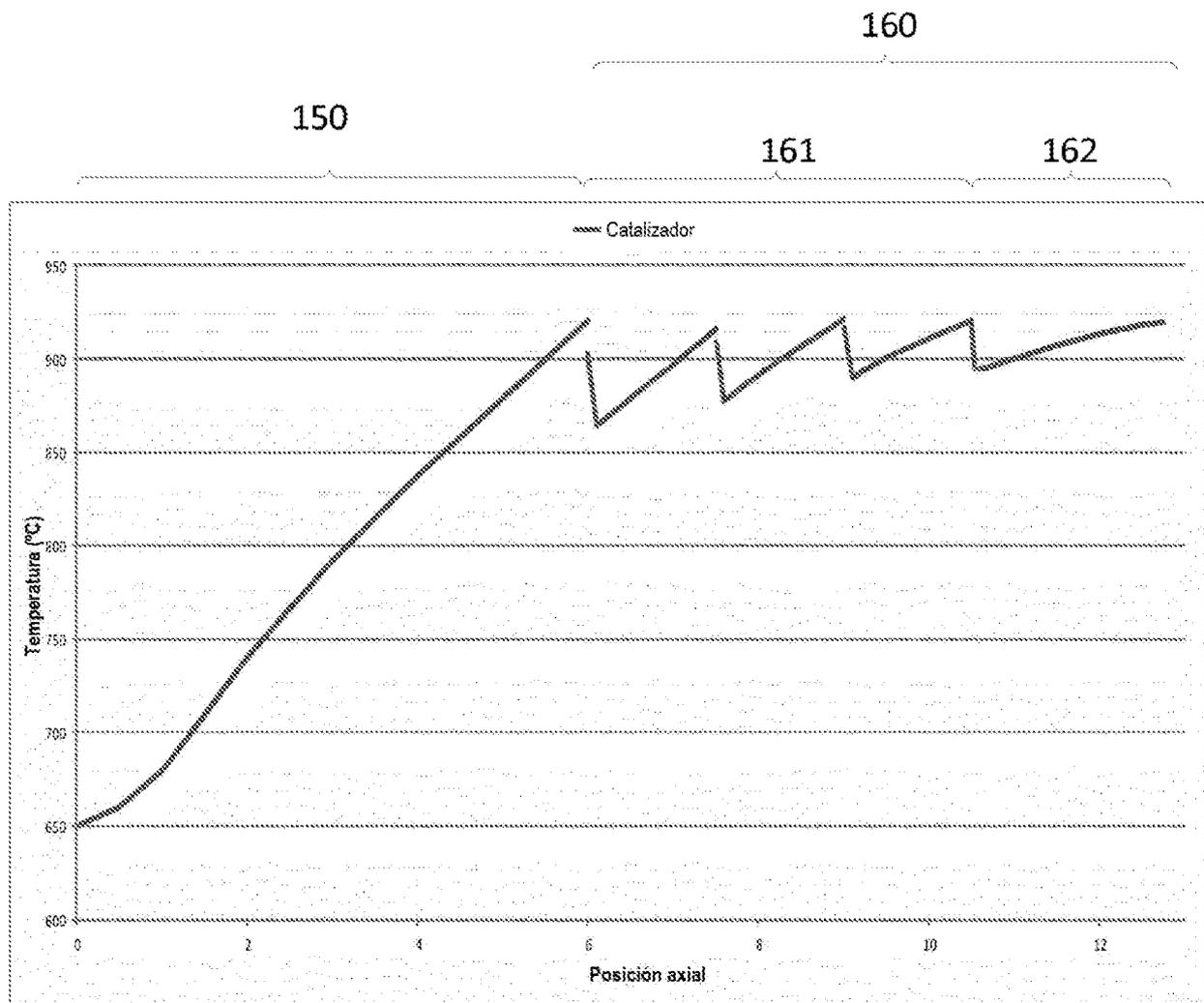


Fig. 5

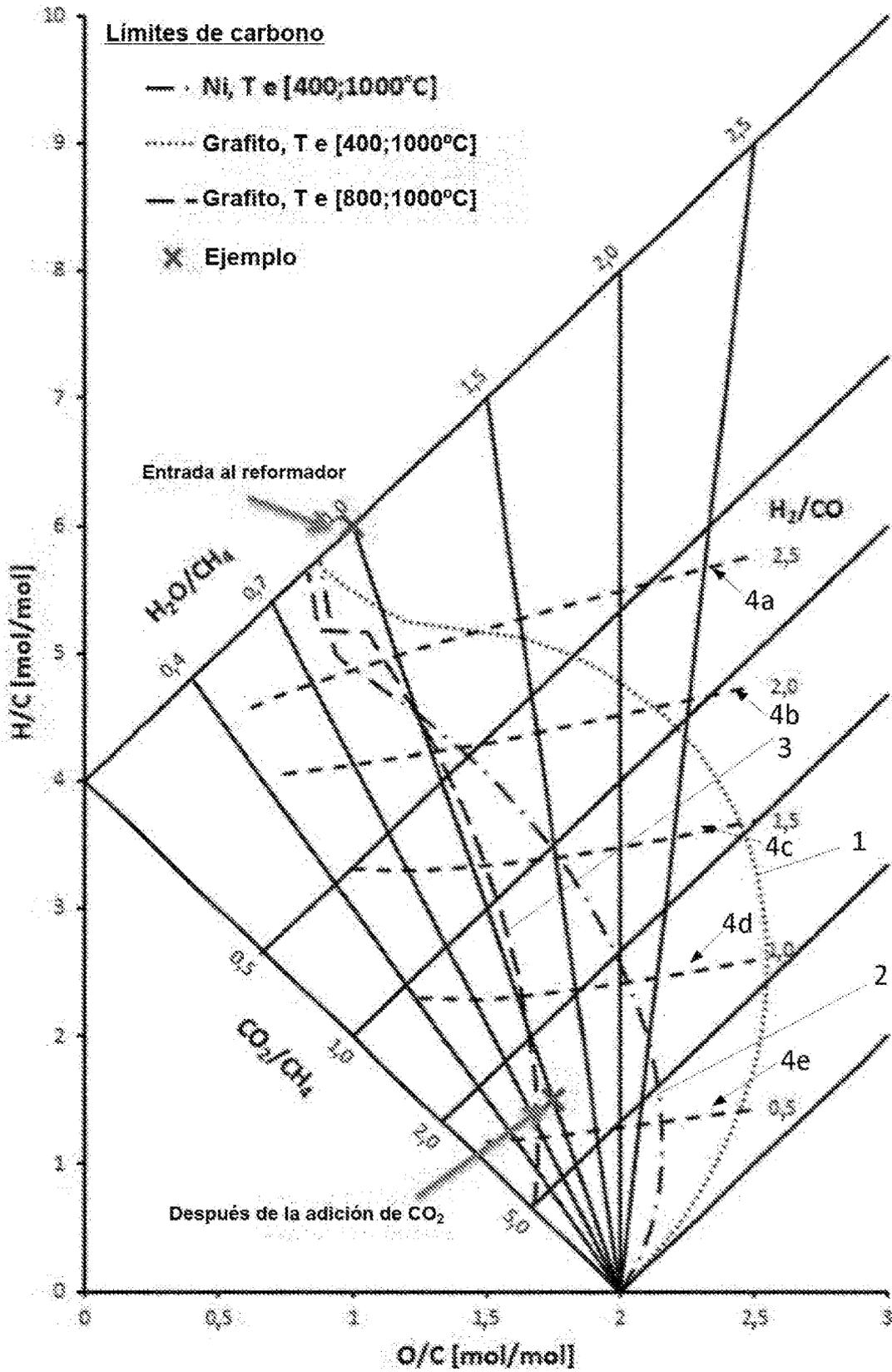


Fig. 6

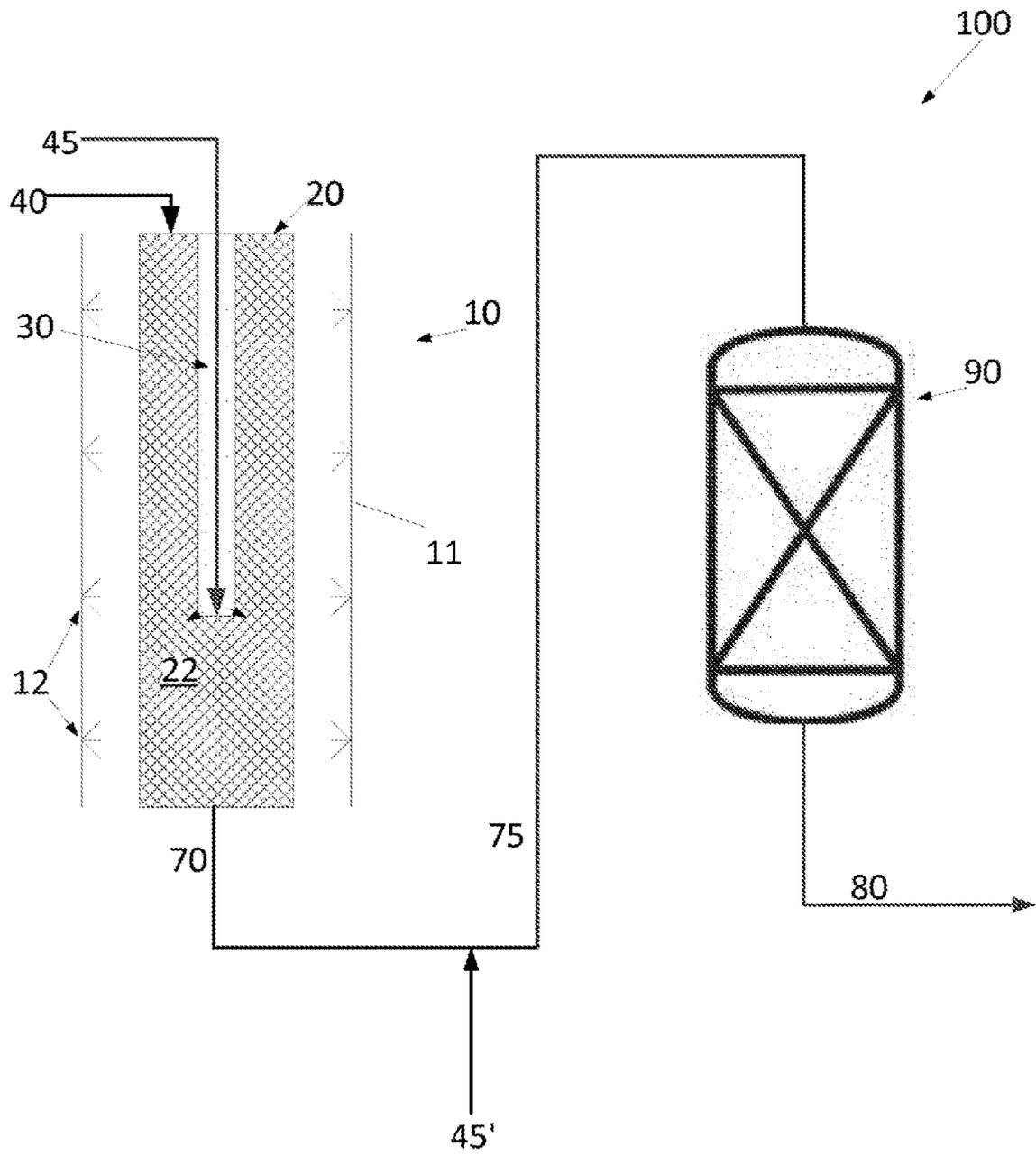


Fig. 7