



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 450**

51 Int. Cl.:
C01B 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99102386 .2**

86 Fecha de presentación : **08.02.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **0936183**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.1999**

54 Título: **Proceso para el reformado con vapor autotérmico de un suministro de hidrocarburos.**

30 Prioridad: **17.02.1998 DK 1998 00216**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

73 Titular/es: **Haldor Topsoe A/S**
Nymollevej 55
2800 Lyngby, DK

72 Inventor/es: **Christensen, Peter Seier;**
Christensen, Thomas Sandahl y
Primdahl, Ivar Ivarsen

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Proceso para el reformado con vapor autotérmico de un suministro de hidrocarburos.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un reformado autotérmico sin negro de humo (ATR) de un suministro de hidrocarburos.

En el reformado autotérmico, la combustión de un suministro de hidrocarburos se realiza con cantidades subestequiométricas de oxígeno mediante reacciones de llama en una zona de combustión del quemador y, posteriormente, reformado con vapor del suministro parcialmente quemado en un lecho fijo de catalizador de reformado con vapor. La combustión subestequiométrica de hidrocarburos conduce desventajosamente a la formación de negro de humo. La formación de negro de humo puede evitarse usando un diseño de quemador específico y controlando las condiciones de operación del proceso ATR. El negro de humo se forma en la llama de un reactor autotérmico dentro de ciertos intervalos de condiciones de operación. Cuando la cantidad de vapor respecto a los otros componentes enviados al reactor ATR está por debajo de un valor crítico, se forma negro de humo en el suministro de reacción. El diseño de las boquillas del quemador influye en la proporción crítica de vapor a carbono. Uno de dichos quemadores útiles en ATR se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.496.170. La cantidad limitante de vapor puede expresarse como la proporción crítica de vapor a carbono, que es el caudal molar de suministro de vapor a caudal molar de carbono en el suministro de hidrocarburo. Los suministros de hidrocarburo pueden estar en forma de gas natural u otra clase de hidrocarburo incluyendo LPG, butano, nafta, etc. El caudal molar de carbono se calcula como caudal molar de hidrocarburo por el contenido de carbono del hidrocarburo.

Los ejemplos de las condiciones de operación, que no dan como resultado la formación de negro de humo, se resumen en un documento de Christensen y Primdahl (Hydrocarbon processing, marzo de 1994, páginas 39-46). Estas condiciones se muestran en la Tabla 1. Los ensayos se han realizado en una planta piloto. Debido a la pérdida de calor desde la unidad piloto relativamente pequeña, la temperatura de salida adiabática del ATR será mayor que la temperatura de salida del ATR medida. Esto significa que si una unidad más grande, desde la que la pérdida de calor es insignificante, se somete a las mismas condiciones de operación exactas, la temperatura de salida del ATR será próxima a la temperatura de salida adiabática del ATR. Los precursores del negro de humo se forman en la zona de combustión del ATR. La mayor parte de la pérdida de calor ocurre después de la zona de combustión. Una pérdida de calor posterior no puede tener ninguna influencia sobre las reacciones en la zona de combustión. La proporción de oxígeno a carbono (O_2/C) se muestra también en la Tabla 1. La definición de esta proporción es análoga a la proporción de vapor a carbono, sin embargo, sustituyendo el vapor por oxígeno. La temperatura de salida del reactor ATR puede calcularse a partir de la proporción O_2/C cuando se conoce la pérdida de calor del reactor.

TABLA 1

N° de caso	Proporción de oxígeno a carbono	H_2O/C	CO_2/C	Temp. de salida del ATR medida °C	Temp. de salida adiabática del ATR °C
A	0,60	1,43	0	950	1013
B	0,62	0,59	0	1065	1173
C	0,60	0,86	0	1000	1073
D	0,67	0,68	0,47	1018	1147
E	0,70	0,67	0,75	1030	1147
F	0,73	0,58	0,98	1028	1177

Condiciones de operación que no dan como resultado la formación de negro de humo (de Christensen y Primdahl, 1994).

Ventajosamente, el proceso funciona a proporciones bajas de vapor a carbono, ya que una proporción baja disminuye los gastos de inversión para una planta ATR y reduce el consumo de energía necesario para el funcionamiento

ES 2 273 450 T3

de la planta. Adicionalmente, una proporción baja de vapor a carbono es posible para optimizar la composición del gas de síntesis producido para la producción de gases ricos complementarios por ejemplo para la síntesis de metanol o éter dimetílico y para procesos de Fischer-Tropsch.

5 Se ha descubierto que la presión de operación tiene una gran influencia sobre la proporción crítica de vapor a carbono.

Se ha descubierto también que a una temperatura y proporción de vapor a carbono dadas en el suministro, el suministro se reforma autotérmicamente sin que se forme el negro de humo perjudicial cuando se ajusta la presión de
10 operación en el reactor autotérmico por encima del valor crítico.

Descripción de la invención

En consecuencia, esta invención es un proceso para el reformado autotérmico sin negro de humo de un suministro
15 de hidrocarburo de acuerdo con la reivindicación 1, de manera que no hay negro de humo presente en el suministro reformado con vapor.

La proporción crítica de vapor a carbono disminuye cuando se aumenta la presión de operación. Mediante la invención, la presión de operación en el reactor ATR es el parámetro crítico para suprimir la formación de negro de
20 humo. Aumentando la presión de operación, es posible operar ventajosamente a una proporción menor de vapor a carbono.

La presión crítica real dependerá del diseño del quemador usado en el reactor ATR.

25 La invención se ha ensayado en el intervalo de presión de 0,86-2,95 MPa. Sin embargo, resulta evidente a partir de los siguientes ejemplos que la invención podría aplicarse a presiones de operación superiores.

Ejemplo 1

30 La unidad de ensayo está compuesta por un sistema que proporciona los suministros al reactor ATR, el propio reactor ATR, y el equipo para el tratamiento posterior del gas producto.

Las corrientes de suministro están compuestas por gas natural, vapor, oxígeno e hidrógeno. Todos los gases se comprimen a la presión de operación y se precalientan a la temperatura de operación. El gas natural se desulfura antes
35 de entrar en el reactor ATR. Los suministros se combinaron en dos corrientes y se enviaron al quemador del ATR. El quemador usado en el ejemplo se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.496.170, que se incluye en este documento como referencia. Una corriente de suministro contenía gas natural, hidrógeno y vapor. Esta corriente de suministro se calentó a 500°C. La otra corriente de suministro contenía oxígeno y vapor. Esta corriente de suministro se calentó a 220°C.

40 En el reactor ATR, se realizan la combustión subestequiométrica y el reformado catalítico con vapor posterior y las reacciones de desplazamiento. Las composiciones de gas a la entrada y a la salida se miden por cromatografía de gases. El gas producto está en equilibrio con respecto a las reacciones de reformado y desplazamiento.

45 Aguas abajo del reactor ATR, el gas de proceso se enfría y la mayor parte del contenido de vapor en el gas producto se condensa. Si se forma negro de humo, se captura en el condensado. El condensado se sometió a exámenes gravimétricos y espectrofotométricos.

Se realizaron los siguientes ensayos para demostrar la influencia de la presión de operación sobre la proporción
50 crítica de vapor a carbono. El hidrocarburo usado fue gas natural. La composición del gas natural se da en la Tabla 2.

TABLA 2

55	Composición de gas natural	
	Componente	Fracción molar %
60	N ₂	0,45
	CO ₂	1,20
	CH ₄	95,36
65	C ₂ H ₆	2,22

ES 2 273 450 T3

C_3H_8	0,45
C_4H_{10}	0,23
C_5H_{12} e hidrocarburos superiores	0,08

Cada ensayo se realizó aproximándose a la proporción crítica de vapor a carbono desde el lado rico en vapor. Los ensayos se iniciaron con un flujo de vapor suficientemente alto para asegurar condiciones sin negro de humo. El flujo de vapor se disminuyó después escalonadamente lo que dio como resultado una disminución en la proporción de vapor a carbono de aproximadamente 0,03. Se permitió que el sistema se hiciera estable después de examinar el condensado para el contenido de negro de humo. Si el condensado aún estaba libre de negro de humo, se realizó la siguiente etapa. La expresión “condiciones sin negro de humo” se refiere a un estado en el que la formación de negro de humo es insignificante. La cantidad de negro de humo formada a la proporción crítica de vapor a carbono fue de aproximadamente de 3-5 ppm.

La proporción crítica de vapor a carbono como función de la presión medida a dos temperaturas de operación diferentes se da en la Tabla 3. Los caudales fueron en todos los ensayos de 100 Nm³/h de gas natural y 3 Nm³/h de hidrógeno. 100 Nm³/h de gas natural corresponden a un caudal de carbono de 102,5 Nm³/h. El flujo de vapor se ajustó para obtener la proporción dada de vapor a carbono. El caudal de oxígeno se ajustó para obtener la temperatura de operación deseada y varió en el intervalo 55-62 Nm³/h.

Debido a la pérdida de calor desde la unidad piloto relativamente pequeña, la temperatura de salida adiabática del ATR será mayor que la temperatura dada en la Tabla 2. Una unidad industrial mayor estará muy próxima a la temperatura de salida adiabática desde dicha unidad, por lo tanto, estará muy próxima a la adiabática dada en la Tabla 3 cuando la unidad industrial se haga funcionar por lo demás en exactamente las mismas condiciones indicadas en la Tabla 3.

TABLA 3

Nº de ensayo	Proporción de oxígeno a carbono	Presión MPa	Temp. de salida del ATR medida °C	Temp. de salida adiabática del ATR °C	Proporción crítica de vapor a carbono
1.1	0,58	1,91	960	1041	0,96
1.2	0,57	2,16	960	1026	0,78
1.3	0,56	2,46	960	1039	0,62
1.4	0,54	2,75	960	1014	0,50
1.5	0,60	1,77	1035	1113	0,68
1.6	0,58	2,06	1035	1103	0,39
1.7	0,57	2,46	1035	1110	0,27
1.8	0,55	2,95	1035	1104	0,15

Proporción crítica de vapor a carbono como función de la presión y la temperatura de operación.

La composición del gas producto desde el reactor ATR en los ensayos de la Tabla 3 se midió por cromatografía de gases. Las composiciones de gas seleccionadas se muestran en la Tabla 4. La composición de gas se da como % en moles seco, que es la composición molar de los componentes del gas, cuando no se incluye vapor.

TABLA 4

Composición del gas producto (% en moles seco) de los ensayos de la Tabla 3					
Nº de ensayo	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄
	%	%	%	%	%
1.1	65,2	0,21	25,7	7,91	0,89
1.4	63,0	0,25	28,0	5,50	3,26
1.5	65,2	0,24	27,7	6,49	0,87
1.7	64,0	0,22	30,7	3,80	1,31

Se observa una gran dependencia de la proporción crítica de vapor a carbono para ambas temperatura de operación. A una temperatura de operación de 1035°C, la proporción crítica de vapor a carbono disminuye en un factor de 4,5, cuando la presión aumenta en menos de un factor de 2.

A partir de la ecuación anterior se calcula que a una presión por encima de 3,5 MPa y a una temperatura en la salida del reactor mayor de 985°C, la proporción crítica de vapor a carbono es cero.

Los datos de la Tabla 3 están correlacionados con la relación $p = 13,4 - 0,00753 \cdot T_{\text{adiabática}} - 1,74 \text{ S/C}$, en la que T es la temperatura de salida adiabática en K. A partir de esta ecuación se calcula que a una presión por encima de 3,5 MPa y una temperatura adiabática por encima de 1042°C, la proporción crítica de vapor a carbono es cero.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para el reformado con vapor sin negro de humo de un suministro de hidrocarburo por reformado autotérmico en un reactor autotérmico a una temperatura de proceso adiabático dada ($T_{\text{adiabática}}$) de entre 1287,15 K (1014°C) y 1386,15 K (1113°C) a una proporción dada de vapor a carbono de entre 0,15 y 0,96 y a una presión de operación en el reactor de aproximadamente una presión crítica de entre 1,91 y 2,95 MPa y en el que la presión crítica se da adicionalmente mediante la siguiente relación: $p = 13,4 - 0,00753 \cdot T_{\text{adiabática}} - 1,74 \text{ S/C}$, en la que p es la presión crítica en MPa, S/C es la proporción molar de vapor a carbono; y $T_{\text{adiabática}}$ es la temperatura del proceso adiabático en K.