MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101982900000698**
Data Deposito	**24/11/1982**
Data Pubblicazione	**24/05/1984**

Priorità	330.540
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	14-DEC-81

Titolo

PROCESSO DI REFORMING CATALITICO CON VAPOR ACQUEO

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

FD 5019
4/68790 vc.

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

"" PROCESSO DI REFORMING CATALITICO CON VAPOR ACQUEO ""

a nome: FOSTER WHEELER ENERGY CORPORATION

a: 110 South Orange Avenue,

Livingston, New Jersey 07039 - U.S.A. -

di nazionalità statunitense ed elettivamente domiciliata a tutti gli effetti di Legge a Milano - Via Dogana,1 - presso il mandatario Ufficio Brevetti Ing. C. Gregorj -

(Deposit. il 24 NOV. 1982 No. 24429 A/82

UFFICIO BREVETTI ing. C. GREGORJ

—°°—

RIASSUNTO

Viene realizzato un catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo, catalizzatore che consiste in un catalizzatore contenente nichel sotto forma di una striscia allungata attivata.

DESCRIZIONE

GENERALITA' DELL'INVENZIONE

In processi industriali per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo vengono generalmente predisposti tubi dell'apparato di reforming che vengono riempiti con un catalizza-

tore di tipo granulare. Gli idrocarburi, come metano, gas naturale o un materiale di alimentazione più pesante, vengono messi a contatto con il catalizzatore unitamente ad una sorgente di calore in modo da ottenere gas di sintesi. In pratica e' stato seguito il sistema generale di creare un catalizzatore di forma granulare che viene sistemato entro i tubi i quali sono costituiti da tubo di diametro relativamente piccolo per ragioni connesse al trasferimento di calore ed alla pressione. In sistemi di questo tipo e' necessario consumare una quantità notevole di energia per poter pompare i gas reagenti attraverso il letto di catalizzatore granulare. Allo scopo di risolvere questo problema connesso con i processi di reforming con vapore acqueo della tecnica del passato, in conformità con la presente invenzione e' stato realizzato un catalizzatore che viene fatto aderire saldamente ad una striscia metallica che e' collocata amovibilmente entro i tubi attraverso i quali fluisce la corrente di processo. E' stato proposto di torcere la striscia metallica facendole assumere una configurazione elicoidale tale che la relazione intercorrente fra superficie catalitica e desiderata velocità della corrente di processo puo' essere controllata variando la torsione ad elica della striscia metallica. Inol-

tre il grado di torcitura o numero di torsioni formate lungo la striscia puo' essere calcolato in funzione del rapporto di trasferimento di calore alle pareti dei tubi. Inoltre, sostituendo il precedente sistema a base di catalizzatore granulare con la striscia ritorta della presente invenzione, e' possibile diminuire notevolmente la caduta di pressione attraverso il sistema. La limitazione attualmente esistente in merito ai diametri minimi dei tubi, limitazione che e' imposta dalla natura granulare del catalizzatore, non si rende più necessaria quando si impiega la presente invenzione che contempla una striscia di catalizzatore, rendendo in tal modo possibile progettare apparati di reforming con vapore acqueo che operino a pressioni più elevate di quanto non sia stato sinora possibile. Così, la presente invenzione rende possibile sottoporre a reforming materiali di alimentazione grazie alla possibilità di una più facile manipolazione del catalizzatore.

COMPENDIO DELL'INVENZIONE

In conformità con pratiche realizzazioni illustrative dimostranti aspetti e vantaggi della presente invenzione viene attuato un processo, un apparato ed un catalizzatore per il reforming di

idrocarburi con vapor acqueo. Il processo di reforming comprende il contatto degli idrocarburi con un catalizzatore contenente nichel, catalizzatore sotto forma di una striscia allungata attivata, in relazione di scambio termico indiretto con una sorgente di calore. L'apparato costituente il reat_ tore di reforming comprende un recipiente in cui e' sistemata una pluralità di tubi. Sono predi- sposti sistemi per riscaldare i tubi ed un catalizzatore contenente nichel sotto forma di una striscia allungata attivata viene collocato in ciascuno dei tubi in modo tale che gli idrocarburi ed il vapor acqueo possono passare attraverso i tubi e reagire cataliticamente. Il catalizzatore consiste in un catalizzatore contenemte nichel sotto forma di una striscia allungata attivata atta ad essere col_ locata in un tubo riscaldato destinato ad accoglie- re gli idrocarburi ed il vapor acqueo. In questo modo gli idrocarburi reagiscono con il vapor acqueo con produzione di un gas di sintesi ricco di idro_ geno.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La precedente breve descrizione, così come ulteriori scopi, aspetti e vantaggi della presente invenzione potranno essere più completa_

mente apprezzati facendo riferimento alla seguente descrizione particolareggiata di una pratica forma realizzativa presentemente preferita, ma peraltro puramente illustrativa, conforme alla presente invenzione, quando considerata sulla scorta degli allegati disegni, in cui:

la figura 1 e' una vista schematica in elevazione frontale di un recipiente costituente il reattore;

la figura 2 e' una vista in elevazione di una striscia metallica piana sostenuta ad un'estremità, la freccia all'estremità opposta indicando il processo di torcitura;

la figura 3 e' una vista in prospettiva, simile alla figura 2, di una coppia di striscie metalliche perpendicolari;

la figura 4 e' una vista schematica in elevazione di un tubo ingrandito per mostrare più chiaramente la configurazione della striscia costituente il catalizzatore;

la figura 5 e' una vista in sezione ingrandita di un tubo per il reforming simile a quello della figura 4, ma con tre strisce sistemate entro il tubo;

la figura 6 e' una vista in sezione

di una ulteriore forma realizzativa della presente invenzione che mostra un serpentino ed una barra rotonda collocati in un tubo di reforming;

la figura 7 e' una vista in elevazione di una striscia formata con elementi costituenti delle ramificazioni; e

la figura 8 e' uno schema del ciclo operativo di un impianto pilota per attuare il processo di reforming con vapore acqueo della presente invenzione.

DESCRIZIONE DELLA PREFERITA FORMA REALIZZATIVA

Facendo ora riferimento specificamente ai disegni, nella figura 1 viene rappresentato schematicamente un recipiente facente da reattore 10, creato con una camera interna 12 definita da una parete rettangolare 14. Un materiale di alimentazione F costituito da una miscela di idrocarburo e vapor acqueo viene fatto passare nel recipiente 10 costituente il reattore per il tramite di un condotto di entrata 16 che e' collocato all'esterno del recipiente 10 in comunicazione di flusso con la camera interna 12. E' preferibile impiegare un materiale di alimentazione idrocarburico come metano o gas naturale, ma si deve tenere ben presente che

l'invenzione in parola e' anche applicabile ad idrocarburi più pesanti.

Una pluralità di tubi 20 e' disposta nella camera interna 12 ed il condotto di entrata 16 e' collegato ai tubi 20 per convogliare il materiale di alimentazione F ai tubi 20. Dispositivi per riscaldare i tubi 20 sono contraddistinti dalle frecce direzionali 22. Un catalizzatore contenente nichel attivato sotto forma di un turbolatore o elemento provocante turbolenza 24 viene collocato in ciascuno dei tubi 20. In questo modo, il materiale di alimentazione passa nei tubi 20 e gli idrocarburi ed il vapor acqueo, quando portati in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore 22, reagiscono in presenza del turbolatore 24 catalificamente attivo in modo che ivi si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno indicato dalle frecce direzionali 26, gas che viene convogliato fuori dalla camera interna 12 per mezzo di un condotto di uscita 28 che e' collegato in comunicazione di flusso con i tubi 20. I turbolatori 24 sono mantenuti in posizione fissa nei tubi 20 per mezzo di un gancio a molla superiore 30 ed un gancio a molla inferiore 32 che sono collocati in corrispondenza delle rispettive porzioni superiore ed inferiore dei tubi 20. Come si

vede nel migliore dei modi in figura 4, i turbolatori 24 sono creati con aperture 34 per accogliere i ganci a molla 30 e 32.

Si deve notare che se precedentemente lavorata a freddo, la superficie di nichel dei turbolatori 24 puo' essere attivata mediante vapore durante il periodo iniziale del processo di reforming grazie al calore proveniente dalla sorgente 22.

Facendo riferimento alle figure 2 e 3 si puo' vedere che il turbolatore 24 viene formato lavorando a freddo uno sbozzato tranciato come lo sbozzato 36 di forma planare ed uno sbozzato 40 ad esso perpendicolare. Così lo sbozzato piatto 36 e lo sbozzato perpendicolare 40 vengono fissati in corrispondenza delle loro estremità inferiori e vengono ritorti attraverso una serie di rotazioni a 180° come indicato dalle frecce direzionali circolari T. In questo modo e' possibile formare la striscia 24 che funge da turbolatore con tipi vari di configurazione. Per ragioni di semplicità il turbolatore incrociato formato dallo sbozzato 40 non e' mostrato nella sua posizione quale collocato nel tubo 20 di reforming. Pertanto,il turbolatore 24 che e' formato dallo sbozzato piatto 36 presenta una forma generalmente sinusoidale che viene formata torcendo lo sbozzato 36 attra_

verso la serie di torsioni T a 180°. Come si vede nella figura 4 l'effettiva configurazione di ciascuna torsione T a 180° per il turbolatore 24 e' stabilita da un fattore Y che e' determinato dalla lunghezza L della torsione T divisa per il diametro D del tubo 20. Il fattore Y deve essere compreso fra 1,8 e 3,0 e preferibilmente deve essere di 2,6 per ottenere risultati ottimali nel sistema di reforming.

Nella figura 5 viene illustrata un'altra forma realizzativa della presente invenzione in cui parti corrispondenti sono state contrassegnate dagli stessi numeri di riferimento come parte di una serie di "100". In questa forma della presente invenzione si vede un tubo 120 di reforming destinato a sostenere catalizzatore contenente nichel elementare sotto forma di una pluralità di turbolatori 124 attivati. In questo modo, il materiale di alimentazione passa nei tubi 120 e gli idrocarburi ed il vapor acqueo quando messi in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore reagiscono catalliticamente con i turbolatori 124 in modo che si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno. I tre turbolatori 124 illustrati nella figura 5 vengono mantenuti in posizione fissa entro i tubi 120 per mezzo di ganci a molla superiori 130 e ganci a molla inferiori,

che non sono indicati nei disegni, ganci che sono collocati nelle rispettive porzioni superiore ed inferiore del tubo 120.

Nella figura 6 viene illustrata una ulteriore forma realizzativa della presente invenzione nella quale parti corrispondenti sono state contrassegnate dagli stessi numeri di riferimento come parte di una serie di "200". In questa forma della presente invenzione si vede un tubo 220 di reforming destinato a sostenere il catalizzatore contenente nichel sotto forma di un turbolatore attivato 224 che e' avvolto a serpentino attorno ad una barra tonda 225. Il turbolatore 224 e' saldato alla barra 225 in modo che si forma un passaggio elicoidale fra il turbolatore 224 e le pareti interne del tubo 220 come indicato dalle frecce direzionali elicoidali H. In questo modo il materiale di alimentazione passa nei tubi 220 e gli idrocarburi ed il vapore acqueo quando messi in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore reagiscono catalliticamente con i turbolatori 224 in modo che ivi si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno. Il turbolatore 224 e la barra 225 indicati nella figura 6 vengono mantenuti in posizione fissa entro i tubi 220 per mezzo di ganci a molla superiori 230 e ganci a mol_

la inferiori 232 che sono posti in corrispondenza delle rispettive porzioni superiore ed inferiore dei tubi 220.

Nella figura 7 viene illustrata una ulteriore forma realizzativa della presente invenzione in cui parti corrispondenti sono state contrassegnate con gli stessi numeri di riferimento come parte di una serie di "300". In questa forma della presente invenzione viene illustrato un tubo 320 di reforming per sostenere il catalizzatore contenente nichel sotto forma di un turbolatore attivato 324 costituito da una barra recante elementi costituenti ramificazioni. Il turbolatore 324 include una barra centrale 325 sulla quale sono saldati elementi 327 costituenti appunto delle ramificazioni. In questo modo il materiale di alimentazione passa nei tubi 320 e gli idrocarburi ed il vapor acqueo quando messi in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore reagiscono cataliticamente con i turbolatori 324 in modo che ivi si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno. Il turbolatore 324 costituito da una barra recante delle ramificazioni, quale illustrato nella figura 7, viene mantenuto in posizione fissa nei tubi 320 per mezzo di ganci a molla superiori 330 e ganci a molla inferiori 332 che sono

collocati in corrispondenza delle rispettive parti superiore ed inferiore dei tubi 320.

Per quanto la reazione che fa uso di un catalizzatore a base di formiato di nichel possa essere condotta con catalizzatore presentante una varietà di configurazioni come descritto, le strisce ritorte di nichel danno i risultati più vantaggiosi. La reazione di reforming procede nel modo più efficace con le strisce ritorte contenenti nichel per via delle migliori velocità spaziali attraverso il tubo di reazione rispetto al caso in cui i reagenti a base di nichel hanno la forma di strisce diritte. Reattori che fanno uso di strisce ritorte presentano una bassa caduta di pressione (da 1% a 4% rispetto ai normali apparati di reforming con letto costipato) ed assicurano un elevato trasferimento di calore. Inoltre, essi risultano vantaggiosi per via del minor costo dei necessari elementi soffianti, del minor costo di lavorazione e della facilità di controllo.

In conformità con la presente invenzione, i turbolatori di nichel 24, 124, 224 e 324 possono essere attivati mediante un processo di lavorazione a freddo, oppure mediante un processo di attivazione con acido formico.

Il processo di lavorazione a freddo

implica un certo tipo di deformazione fisica in condizioni ambientali caratterizzate sostanzialmente da temperatura normale. Così il processo di lavorazione a freddo potrebbe comprendere la torsione di una striscia di nichel elementare come uno sbozzato 36, alla temperatura ambiente, in modo tale che si puo' ottenere la risultante configurazione rappresentata nelle figure 4, 5 e 6. Inoltre, il turbolatore di figura 7 presentante elementi ramificati, potrebbe essere ottenuto mediante procedimenti a freddo di lavorazione, piegatura o allungamento. Sottoponendo in tal modo a torsione lo sbozzato 36 si creano sollecitazioni e l'uso iniziale del turbolatore 24 nel tubo 20 di reforming causerà ricristallizzazione del nichel elementare accompagnata da un aumento della grossezza del grano. Il risultato di questi processo di lavorazione a freddo e' una superficie catalitica di nichel altamente attiva che puo' essere impiegata in operazioni di reforming con vapor acqueo.

Il processo di attivazione con acido formico comprende due stadi. Il primo stadio richiede la formazione di uno strato di formiato di nichel sulla superficie delle strisce di nichel, il secondo stadio richiede l'esposizione della striscia con il suo rivestimento di formiato di nichel all'azione

del calore in modo da decomporre il rivestimento e produrre un catalizzatore di nichel altamente attivato. Nel primo stadio la striscia di nichel, sotto forma di uno sbozzato o tranciato 36, viene immersa in una miscela di acido formico e perossido di idrogeno, e si verifica la seguehte reazione chimica:

$$(1)\quad Ni + H_2O_2 + 2HCOOH \qquad Ni(CHO_2)_2 \times 2H_2O$$

Perossido di idrogeno — Acido formico — Formiato di nichel

Parti del nichel si sciolgono in questa soluzione e sulla striscia si deposita uno strato sottile di formiato di nichel.

Il secondo stadio puo' essere attuato collocando nell'impianto di reforming la striscia trattata ottenuta dal primo stadio. Sotto l'azione del calore si verifica una decomposizione del formiato di nichel nella quale si sviluppano gas costituiti da idrogeno e biossido di carbonio. Questa reazione forma uno strato di nichel altamente attivato che presenta una maggiore superficie specifica, in conformità con la seguente reazione chimica:

$$(2)\quad Ni(CHO_2)_2 \times 2H_2O + CALORE \longrightarrow Ni + 2CO_2 + H_2 + 2H_2O$$

L'aumento nella superficie specifica ovverossia area superficiale e' dovuto alla trasformazione di una superficie compatta e relativamente

liscia in una superficie irregolare e porosa dopo il processo di attivazione con acido formico.

Si e' trovato che il nichel attivato si produce quando le strisce contenenti nichel vengono immerse in una soluzione di perossido di idrogeno ed acido formico. Strisce contenenti nichel che non sono trattate o sono trattate solamente con acido formico non mostrano la capacità ad agire come efficaci catalizzatori di reforming con vapore acqueo. Il perossido di idrogeno si rende necessario nella reazione di attivazione perche' l'acido formico non e' di per se' stesso un agente ossidante abbastanza forte da creare il catalizzatore desiderato. Solamente con l'aggiunta di un ossidante come perossido di idrogeno, l'acido formico agisce sulle strisce di nichel in modo da produrre, come desiderato, il formiato di nichel.

La soluzione di acido formico e perossido di idrogeno puo' essere costituita da 20-95% in peso di acido formico al 90% e 5-80% in peso di perossido di idrogeno al 30%. Di preferenza la soluzione contiene da 80% a 90% in peso di acido formico al 90% e da 10% a 20% in peso di perossido di idrogeno al 30%.

Facendo riferimento ora alla figura 8,

in tale figura si vede un impianto pilota genericamente indicato con 400 per effettuare procedimenti di reforming con vapor acqueo usando un catalizzatore contenente nichel elementare sotto forma di un turbolatore 402. Il turbolatore 402 viene conformemente collocato in un tubo 404 di reforming che presenta una bocca di entrata 406 ed una bocca di uscita 408. Due termocoppie 410 sono collegate dall'entrata 406 all'estremità del turbolatore 402, una termocoppia 411 e' collocata in corrispondenza di metà del turbolatore 402, ed un'altra coppia di termocoppie 412 e' collegata dall'uscita 403 all'altra estremità del turbolatore 402. Il tubo 404 di reforming e' dotato di due batterie di riscaldatori elettrici 414 ciascuna delle quali include tre elementi a resistenza 416 collegati ad un dispositivo di controllo ed indicazione della temperatura 418 e ad un trasformatore variabile 420 per fornire corrente alternata con una tensione di 208 volt. Il materiale di alimentazione viene fatto pervenire al tubo di reforming 404 attraverso una linea di alimentazione 422 che crea un collegamento fra l'entrata 406 ed una bobola di metano 424 per fornire materiale di alimentazione. La linea di alimentazione 422 dopo aver lasciato la bombola di metano 424 e' dotata di un indicatore di

flusso 428, una valvola di controllo 430 ed un regola_ tore 432 della pressione. Nella linea di alimenta_ zione 422 sono pure disposti un elemento di assor- bimento 434 dello zolfo e costituito da un letto di carbone, ed un bagno salino 436. Il bagno salino 436 include un recipiente 438 destinato a mantenere un sale fuso in relazione di scambio termico indi_ retto con il serpentino 440. Un serbatoio 442 per acqua ed una pompa 444 sono collegati alla linea di alimentazione 422 in modo tale che il materiale di alimentazione proveniente dalla bombola 424 possa formare una miscela con vapor acqueo. Il materiale di alimentazione ed il vapor acqueo nel tubo 404 di reforming vengono messi in scambio termico indiretto con i riscaldatori 416 e reagiscono in presenza del turbolatore 402 cataliticamente attivo in modo che si forma un gas di sintesi ricco di idrogeno dopo di che vengono fatti passare attraverso l'uscita 408 in una linea di scarico 442. Il gas di sintesi proveniente dalla linea di scarico 442 viene raffreddato, separato e campionato in modo tradizionale.

Si deve comprendere che il processo per l'attivazione del catalizzatore conforme alla presente invenzione puo' essere attuato depositando uno strato di composto contenente nichel sulla superficie di una

striscia allungata come lo sbozzato planare 36 o lo sbozzato perpendicolare 40. Il composto contenente nichel viene poi decomposto sottoponendolo all'azione di una sorgente di calore. In questo modo si verifica una decomposizione del composto di nichel nella quale si ha sviluppo di gas e grazie alla quale lo strato di composto di nichel viene altamente attivato.

Al fine di descrivere ed illustrare più chiaramente i vantaggi della presente invenzione si fa riferimento ai seguenti specifici esempi realizzati con l'impianto pilota 400.

PROCEDIMENTO ANALITICO

E' stata effettuata un'analisi per la determinazione di azoto, metano, monossido di carbonio ed etano usando un cromatografo A-350 con rivelatore di termoconduttività. Il materiale di riempimento della colonna era costituito da gel di silice che e' stato tarato mediante campioni normalizzati preparati in una buretta a gas di Hempel. Per ciascuna taratura viene usata una equazione regressiva lineare ed eventuale deviazione strumentale sistematica viene eliminata mediante un gas di standardizzazione o normalizzazione costituito da azoto che consente il calcolo di un fattore di correzione. La colonna analitica e' stata mantenuta in

condizioni di funzionamento isotermico a 33°C. Per i suddetti composti vengono usate misurazioni dell'altezza dei picchi con una correzione per l'appropriata attenuazione.

L'analisi per biossido di carbonio e' stata pure effettuata con una colonna di gel di silice che e' stata fatta funzionare ad una temperatura isotermica di 70°C. Integrazione elettronica e' stata impiegata con un cromatografo No.1700 a termoconduttività. E' stato fatto uso di un metodo di raggruppamento che richiede due miscele binarie primarie di biossido di carbonio ed azoto. Lo standard minimo e' stato di 7,01% di biossido di carbonio e lo standard massimo e' stato di 16,94% di biossido di carbonio.

Idrogeno in eccedenza su 55% e' stato determinato con il cromatografo A-350 che impiega elio come gas facente da veicolo. Il rapporto fra risposta positiva e risposta negativa e' stato usato come variabile indipendente in una regressione polinomia i cui dati sono stati ottenuti da campioni normalizzati nella buretta a gas di Hempel. Concentrazioni inferiori al 95% vengono determinate con una colonna 13X di setaccio molecolare in un cromatografo # A-90-P a termoconduttività. Si e' richiesto argo come gas facente da veicolo con polarità invertita per ottenere la

risposta positiva. Si e' fatto uso di integrazione elettronica e la deviazione strumentale e' stata misurata mediante una miscela binaria di 14,35% di idrogeno, il restante essendo costituito da argo. Campioni normalizzati in buretta di Hempel sono stati usati per la taratura. Per l'intervallo fra 25 e 55%, e' stata determinata una regressione quadratica, mentre una regressione lineare e' stata valutata per concentrazioni di idrogeno inferiori al 25%.

COMPENDIO DELLE PROVE SPERIMENTALI

Nelle Tabelle da I a V viene fornita una compilazione dei dati ottenuti dal funzionamento dell'impianto pilota 400.

TABELLA I

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1300°F (704,4°C)

Prova No.	1	2	3	4	5	6
Temperat.all'uscita,°F(°C)	1297(702,7)	1296(702,2)	1304(706,6)	1296(702,2)	1302(705,5)	1299(703,8)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	19,84 (1,39)	99,75(6,98)	199,0(13,93)	299,3(20,95)	400,0 (28)	500,0 (35)
Rapporto S/G	3,02	2,98	2,95	2,99	2,97	2,98
K_p della reazione di conversione (shift)	1,128	1,301	1,63	1,733	1,458	1,616
K_p della reazione di reforming	0,099	1,5291	3,211	5,862	4,488	5,301
Approssimazione della reazione di conversione,°F(°C)	-134(-74,3)	-67(-37,1)	+34(18,8)	+49(27,2)	-13(-7,2)	+26(19,4)
Approssimazione dell'azione di reforming,°F (°C)	+259(144)	+127(70)	+94(52)	+51(28,3)	+72(40)	+60(33,3)
Conversione,%	36,2	44,4	41,7	40,9	34,2	32,9
COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO						
CO	5,3	6,2	4,9	4,5	4,0	3,5
CH_4	27,3	21,3	22,9	23,4	28,9	30,0
CO_2	10,2	10,8	11,5	11,7	11,0	11,2
H_2	57,2	61,7	60,7	60,4	56,1	55,3
Rese previste — REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F(0°C)						
REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)						
CO	11,2	7,8	5,9	4,9	4,3	3,9
CH_4	4,2	12,9	19,2	23,4	26,6	29,1
CO_2	10,2	11,2	11,4	11,4	11,2	11,1
H_2	74,4	68,1	63,5	60,3	57,9	55,9

TABELLA I (continuazione)

Composizione del gas all'equilibrio –	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C					
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)					
Prova No.	1	2	3	4	5	6
CO	12,0	9,0	7,1	6,0	5,3	4,8
CH_4	2,5	9,4	15,1	19,0	21,9	24,4
CO_2	9,9	10,9	11,3	11,4	11,4	11,3
H_2	75,6	70,7	66,5	63,6	61,4	59,5

Velocità spaziale = 2518 V/V/ora.

TABELLA II

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1400°F (760°C)

Prova No.	7	8	9	10	11	12
Temperat.all'uscita,°F(°C)	1400(760)	1397(758,3)	1397(758,3)	1401(760,5)	1402(761,1)	1400 (760)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	19,82 (1,393)	99,0(6,96)	200,5(14,116)	299,83 (21,078)	400,6 (28,162)	500,0(35,15)
Rapporto S/G	2,99	2,99	3,01	3,02	2,97	2,98
K_p della reazione di conversione (shift)	0,918	0,865	1,244	1,242	1,225	1,299
K_p della reazione di reforming	1,629	7,61	$1,681 \times 10^1$	$1,895 \times 10^1$	$1,8453 \times 10^1$	$1,778 \times 10^1$
Approssimazione della reazione di conversione,°F(°C)	-137(-76)	-173(-96)	+12((6,7)	+45(25)	-10(-5,5)	-34(-19)
Approssimazione dell'azione di reforming,°F(°C)	+228(126,5)	+135(+75)	+86(47,7)	+83(46)	+86(47,7)	-86(-47,7)
Conversione,%	69,3	60,0	55,85	50,1	44,4	40,8
COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO						
CO	11,6	10,4	8,0	7,1	6,3	5,5
CH_4	9,1	13,0	14,7	17,8	21,3	23,7
CO_2	8,9	9,1	10,6	10,8	10,7	10,9
H_2	70,4	67,5	66,7	64,3	61,7	59,9
Rese previste: REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)						
REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)						
CO	13,7	11,2	9,2	7,9	7,1	6,5
CH_4	1,4	6,8	11,9	15,6	18,4	20,7
CO_2	8,7	9,7	10,3	10,5	10,7	10,7
H_2	76,2	72,3	68,6	66,0	63,8	62,1

TABELLA II (continuazione)

Composizione del gas all'equilibrio -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)					
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)					
Prova No.	7	8	9	10	11	12
CO	14,1	12,2	10,3	9,1	8,2	7,5
CH_4	0,7	4,5	8,8	12,1	14,7	10,9
CO_2	8,6	9,4	10,0	10,3	10,5	10,8
H_2	76,6	73,9	70,9	68,5	66,6	65,0

Velocità spaziale = 2518 v/V/ora.

TABELLA III

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1500°F (815,6°C)

Prova No.	13	14	15	16	17
Temperat.all'uscita, °F, (°C)	1500 (815,6)	1496 (813,4)	1501(816,2)	1499(815,1)	1500(815,6)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	20,0(1,4)	99,0(6,96)	200,3(14,08)	300,0(21,09)	399,6(28,1)
Rapporto S/G	3,04	3,0	2,98	2,92	2,97
K_p della reazione di conversione (shift)	0,865	0,919	0,9708	1,04	0,973
K_p della reazione di reforming	1,65	$8,01 \times 10^1$	$1,06 \times 10^2$	$1,630 \times 10^2$	$2,065 \times 10^2$
Approssimazione della reazione di conversione,°F (°C)	-70(-39)	-19(-10,5)	-6(-3,3)	+29(16)	-4 (-2,2)
Approssimazione della azione di reforming,°F (°C)	+327(181)	+79(43,8)	+54(30)	+29(16)	+13(7,2)
Conversione,%	69,8	84,6	79,7	74,1	67,7
COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO					
CO	11,8	13,6	12,7	11,9	14,4
CH_4	8,9	4,0	5,8	7,3	9,7
CO_2	8,8	8,3	8,7	9,0	9,2
H_2	70,5	74,3	72,3	71,8	70,0

TABELLA III (continuazione)

Rese previste -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)				
Prova No.	13	14	15	16	17
CO	15,3	14,0	12,4	11,1	10,2
CH_4	0,4	3,0	6,4	9,3	11,7
CO_2	7,7	8,2	8,9	9,2	9,5
H_2	76,6	74,8	72,4	70,3	68,6

Composizione del gas all'equilibrio -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
CO	15,3	14,5	13,3	12,2	11,3
CH_4	0,2	1,8	4,4	6,8	8,9
CO_2	7,7	8,0	8,5	8,9	9,2
H_2	76,8	75,7	73,8	72,1	70,6

Velocità spaziale = 2518 V/V/ora.

TABELLA IV

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1600°F (871,1°C)

Prova No.	18	19	20	21	22
Temperat.all'uscita, °F (°C)	1600 (871,1)	1600(871,1)	1600 (871,1)	1600 (871,1)	1600 (871,1)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	20,3(1,427)	100,0(7,03)	199,4(14)	297,0(20,88)	398,6 (28,02)
Rapporto S/G	2,96	3,0	2,96	2,96	3,01
K_p della reazione di conversione (shift)	0,778	0,754	0,794	0,826	0,812
K_p della reazione di reforming	6,156	$2,833 \times 10^2$	$5,887 \times 10^2$	$5,788 \times 10^2$	$7,71 \times 10^2$
Approssimazione della reazione di conversione,°F (°C)	-30(-16,6)	-50 (-27,7)	-18(-10)	+5 (2,7)	-5(-2,7)
Approssimazione dell'azione di reforming, °F (°C)	+351(194,9)	+86(47,7)	+28(15,5)	+30(16,6)	+5(2,7)
Conversione,%	82,3	93,5	90,0	94,0	81,6
COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO					
CO	14,4	15,9	15,4	14,3	14,0
CH_4	4,7	1,6	2,5	4,2	4,9
CO_2	7,5	7,0	7,2	7,7	7,8
H_2	73,4	75,5	75,9	73,8	73,3

TABELLA IV (continuazione)

Rese previste -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)				
Prova No.	18	19	20	21	22
CO	16,3	15,8	14,9	13,9	13,2
CH_4	0,1	1,1	3,0	4,9	6,7
CO_2	7,0	7,1	7,5	7,9	8,1
H_2	76,6	76,0	76,0	73,3	72,0

Composizione del gas all'equilibrio -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)				
CO	16,3	16,0	15,4	14,7	14,0
CH_4	0,1	0,6	1,9	3,3	4,8
CO_2	6,9	7,1	7,3	7,6	7,8
H_2	76,7	76,3	75,4	74,4	73,4

Velocità spaziale = 2518 V/V/ora.

TABELLA V

CALCOLI CAMPIONE PER LA PROVA No. 1

Medie dei campioni precedenti:

Temp. all'entrata °F (°C)	1301	(697,9)	(Termocoppie 410)
Temp. al centro °F (°C)	1223	(710)	(Termocoppie 411)
Temp. all'uscita °F (°C)	1297	(702,7)	(Termocoppie 412)

Pressione operativa relativa - 19,84 libb/poll^2 (1,39 kg/cm^2) (2,35 At)

Alimentazione: HC - 674 piedi^3/ora (19 m^3/ora) (7,893 grammo moli. $C_{1.04}H_{4.25}$ (gas naturale))
H_2O - 429,4 cc/ora (23,856 grammo moli.)
Rapporto - HC:H_2O - 1:3,02

Analisi del prodotto, % in volume

		Normalizzata Senza azoto	Moli di idrocarburo
N_2	0,3		
CO	5,4	5,4	0,1279
CH_4	27,86	28,0	0,6633
CO_2	10,5	10,5	0,2488
H_2	55,94	56,1	

H_2 equilibrato

		% in volume corretto
CO	0,1279	5,3
CH_4	0,6633	27,3
CO_2	0,2488	10,2
H_2	1,3883	57,2
H_2O	2,3945	
TOTALE	4,8228	

Conversione - 36,2%

$$H_1 = \frac{(0,2488 \times (1,3983)}{(0,1279 \times (2,3945)} = 1,128 \quad 1431°F \quad (777,2°C)$$

$$H_2 = \frac{(0,1279 \quad (1,3883)^3}{(0,6633) \quad (2,3945)} = \frac{2,35^{\ 2}}{4,9228} = 0,099 \quad 1038°F \quad (559°C)$$

Esempio 1

Produzione di formiato di nichel usando acido formico e perossido di idrogeno.

Due strisce ritorte di nichel ottenute dalla stessa fonte e del peso di 30 g sono state immerse ciascuna in 182 ml di acido formico al 90% in cilindri graduati da 250 ml. In un cilindro si sono aggiunti 12 ml di H_2O_2 al 30% (prova) ed al secondo cilindro si sono aggiunti 12 ml di acqua distillata (controllo). I cilindri sono stati lasciati in riposo per lo spazio di una notte in modo da raggiungere condizioni di equilibrio. Il campione in prova ha mostrato segni di reazione perche' si sono formate bolle, la soluzione e' passata ad un colore verde ed il cilindro si e' scaldato. Il campione di controllo non ha mostrato alcun segno di reazione. Le strisce di nichel sono state rimosse e le soluzioni sono state analizzate per stabilire la presenza di ioni nichel. La soluzione in prova conteneva 0,21% in peso di nichel, mentre la soluzione di controllo conteneva 0,003% in peso di nichel.

Da questo esperimento risulta evidente che non si ha la formazione di formiato di nichel quando strisce contenenti nichel vengono immerse in una soluzione concentrata di acido formico. Non

vi e' sostanzialmente alcuna reazione e solo una piccolissima quantità di nichel passa in soluzione. Invece da una soluzione di acido formico e perossido di idrogeno si ha la deposizione sulla superficie di nichel di uno strato coprente di formiato di nichel.

Nella precedente descrizione e' chiaro che vi sono larghe possibilità di modificazioni, variazioni e sostituzioni e che in certi casi certe particolarità della presente invenzione verranno impiegate senza un corrispondente uso di altre particolarità. Pertanto e' opportuno che le allegate rivendicazioni vengano interpretate in senso lato ed in modo conforme allo spirito ed ambito della presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per il reforming con vapor acqueo di idrocarburi in modo da ottenere un gas di sintesi ricco di idrogeno, il quale processo comprende il contatto di una miscela di un idrocarburo e vapor acqueo con un catalizzatore, detto catalizzatore essendo in relazione di scambio termico indiretto con una sorgente di calore, processo caratterizzato dal fatto di presentare il perfezionamento in base al quale detto catalizzatore

comprende una striscia allungata di nichel elementare che e' stata messa a contatto con perossido di idrogeno ed acido formico in quantità sufficienti a formare sulla striscia uno strato di formiato di nichel.

2. Processo per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo il quale comprende

il contatto di una striscia allungata contenente nichel con perossido di idrogeno ed acido formico in modo tale che su detta striscia si forma uno strato di formiato di nichel;

il contatto dello strato di formiato di nichel con gli idrocarburi ed il vapor acqueo in presenza di una sorgente di calore in relazione di scambio termico indiretto, in modo che avviene una decomposizione del formiato di nichel nella quale si ha lo sviluppo di gas costituiti da idrogeno e biossido di carbonio, di modo che lo strato di nichel viene altamente attivato e gli idrocarburi ed il vapor acqueo reagiscono in modo da produrre un gas di sintesi ricco di idrogeno.

3. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo il quale comprende:

una striscia allungata contenente nichel attivato adatta ad essere collocata in un tubo ri-

scaldato per accogliere gli idrocarburi ed il vapor acqueo in modo che gli idrocarburi ed il vapore acqueo reagiscono con produzione di un gas di sintesi ricco di idrogeno.

4. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapore acqueo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta striscia e' modellata con una configurazione ritorta.

5. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta striscia e' sotto forma di un elemento centrale con elementi ramificati che si estendono radialmente da detto elemento centrale.

6. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detta striscia e' sotto forma di una barra centrale, attorno a detta barra centrale essendo avvolto a spirale uno sbozzato piatto, in modo che in detto tubo si forma un passaggio elicoidale attraverso il quale fluiscono idrocarburi e vapor acqueo.

7. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta striscia ha una

configurazione attorta con un fattore Y compreso fra 1,8 e 3,0.

8. Processo per l'attivazione di un catalizzatore caratterizzato dal fatto di comprendere:

il trattamento di una striscia allungata contenente nichel con una soluzione di acido formico e perossido di idrogeno in modo da depositare sulla striscia uno strato di formiato di nichel;

la decomposizione del formiato di nichel con una sorgente di calore in modo che avviene una decomposizione del formiato di nichel nella quale si sviluppano gas, cosi che lo strato di formiato di nichel viene altamente attivato.

9. processo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 20 a 95% in peso di acido formico al 90% e da 5 a 80% in peso di perossido di idrogeno.

10. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui la soluzione contiene da 80 a 90% in peso di acido formico al 90% e da 10 a 20% in peso di perossido di idrogeno al 30%.

11. Reattore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo, caratterizzato dal fatto di comprendere:

un recipiente;

una pluralità di tubi disposti in detto recipiente;

mezzi per riscaldare detti tubi; e

un catalizzatore contenente nichel sotto forma di una striscia allungata attivata collocata in ciascuno di detti tubi, in modo che detti idrocarburi e detto —— vapor acqueo possono passare attraverso detti tubi e reagire catalitiçamente in modo da produrre un gas di sintesi ricco di idrogeno.

12. Reattore secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene formato mediante il processo rivendicato nella rivendicazione 8.

13. Processo secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contenente nichel e' formiato di nichel.

Milano,

UFFICIO BREVETTI
Ing. GREGORJ

Min. Ind. Comm. e Art. ★ U.p.i.c.a. - Milano ★ Serv. Brevetti ★

l'Ufficiale Rogante
(Idillio Russo)

TRADUZIONE

03733

NORMALE UTILITÀ

24429 A/82

Mod. PTO-436
(Rev. 8/78)
Matr. No. 3 3 0 5 4 0 (stampigliato)
(Serie del 1979)
Matr. No. 06/330.540 ; Data di deposito : 14/12/81 ;

Classe : 252 ; Sezione : 126.

Richiedenti : JOSEPH F. MC MAHON, CLINTON, NJ;

PETTER STEINER, EDISON, NJ.

++DATI RELATIVI A CONTINUAZIONI+++++++++++++++

VERIFICATO

LA DOMANDA È UNA CIP DELLA 06/249.208 DEL
30 MARZO 1981
CHE È UNA CON. DELLA 05/792.844 DEL
2 MAGGIO 1977
CHE È UNA DIV. DELLA 05/572.797 DEL
29 APRILE 1975
CHE È UNA CON. DELLA 05/267.793 DEL
30 GIUGNO 1972
(ABBANDONATA)

++DOMANDE DI BREVETTO ESTERO/SECONDO PCT++++++

VERIFICATO

Rivendicazione di priorità estera ( ) Sí ( ) No
Risponde ai requisiti della 35 USC 119 ( ) Sí ( ) No
Verificato e riscontrato (sigla dell'esaminatore)

conforme a deposito ; Stato o Paese : NJ ; Fogli con disegni : 3 : Totale rivendicazioni : 13 ; Rivendicazioni indip.: 5 ; Diritti di deposito riscossi: Ø 111 ; Numero di pratica del mandatario: 14530.

Indirizzo : MARVIN A. NAIGIR ESQ.
ESTER WHEELER ENERGY CORP.
110 S. ORANGE AVE.
LIVINGSTON,
NJ 07039

TTitolo : PROCESSO DI REFORMING CATALITICO CON VAPORE ACQUEO

(Sigillo rosso con nastrino azzurro)

Si certifica che l'allegato è copia autentica, tratta dagli atti dell'Ufficio Statunitense dei Brevetti e dei Marchi Commerciali, della domanda innanzi richiamata cosí come è stata depositata in origine.

Per delega del

COMMISSARIO BREVETTI E MARCHI COMMERCIALI

(f.to) N. R. Fleming

Ufficiale certificatore

Data : 1° NOV 1982 (datario lineare)

(Datario rotondo con la data del 14 DIC 1981)

ORIGINALE LEGALMENTE VALIDO

3 3 0 5 4 0

(stampigliato)

PROCESSO DI REFORMING CATALITICO CON VAPORE ACQUEO

ESTRATTO DELLA DESCRIZIONE

Si realizza un catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapore acqueo, il quale è costituito da un catalizzatore che contiene nichel ed ha forma di striscia allungata attivata.

- -

RICHIAMO A DOMANDE CORRELATE

La presente domanda è una continuazione-in-parte della Domanda No. 249.208 depositata il 30 marzo 1981, la quale era una continuazione della 792.844 depositata il 2 maggio 1977, la quale era una divisione della No. 572.797 depositata il 29 aprile 1975, che a sua volta è una continuazione della No. 267.793 depositata il 30 giugno 1972 e ora abbandonata.

PROFILO TECNOLOGICO DELLA INVENZIONE

Nei procedimenti commerciali per il reforming degli idrocarburi con vapore d'acqua sono generalmente predisposti tubi di reforming riempiti con un catalizza-

tore di tipo granulare. Gli idrocarburi, come metano, gas naturale o un materiale di alimentazione più pesante, vengono messi a contatto con il catalizzatore unitamente ad una sorgente di calore in modo da ottenere gas di sintesi. In pratica e' stato seguito il sistema generale di creare un catalizzatore di forma granulare che viene sistemato entro i tubi i quali sono costituiti da tubo di diametro relativamente piccolo per ragioni connesse al trasferimento di calore ed alla pressione. In sistemi di questo tipo e' necessario consumare una quantità notevole di energia per poter pompare i gas reagenti attraverso il letto di catalizzatore granulare. Allo scopo di risolvere questo problema connesso con i processi di reforming con vapore acqueo della tecnica del passato, in conformità con la presente invenzione e' stato realizzato un catalizzatore che viene fatto aderire saldamente ad una striscia metallica che e' collocata amovibilmente entro i tubi attraverso i quali fluisce la corrente di processo. E' stato proposto di torcere la striscia metallica facendole assumere una configurazione elicoidale tale che la relazione intercorrente fra superficie catalitica e desiderata velocità della corrente di processo puo' essere controllata variando la torsione ad elica della striscia metallica. Inol-

tre il grado di torcitura o numero di torsioni formate lungo la striscia puo' essere calcolato in funzione del rapporto di trasferimento di calore alle pareti dei tubi. Inoltre, sostituendo il precedente sistema a base di catalizzatore granulare con la striscia ritorta della presente invenzione, e' possibile diminuire notevolmente la caduta di pressione attraverso il sistema. La limitazione attualmente esistente in merito ai diametri minimi dei tubi, limitazione che e' imposta dalla natura granulare del catalizzatore, non si rende più necessaria quando si impiega la presente invenzione che contempla una striscia di catalizzatore, rendendo in tal modo possibile progettare apparati di reforming con vapore acqueo che operino a pressioni più elevate di quanto non sia stato sinora possibile. Così, la presente invenzione rende possibile sottoporre a reforming materiali di alimentazione grazie alla possibilità di una più facile manipolazione del catalizzatore.

COMPENDIO DELL'INVENZIONE

In conformità con pratiche realizzazioni illustrative dimostranti aspetti e vantaggi della presente invenzione viene attuato un processo, un apparato ed un catalizzatore per il reforming di

idrocarburi con vapor acqueo. Il processo di reforming comprende il contatto degli idrocarburi con un catalizzatore contenente nichel, catalizzatore sotto forma di una striscia allungata attivata, in relazione di scambio termico indiretto con una sorgente di calore. L'apparato costituente il reat_ tore di reforming comprende un recipiente in cui e' sistemata una pluralità di tubi. Sono predi- sposti sistemi per riscaldare i tubi ed un catalizzatore contenente nichel sotto forma di una striscia allungata attivata viene collocato in ciascuno dei tubi in modo tale che gli idrocarburi ed il vapor acqueo possono passare attraverso i tubi e reagire cataliticamente. Il catalizzatore consiste in un catalizzatore contenente nichel sotto forma di una striscia allungata attivata atta ad essere col_ locata in un tubo riscaldato destinato ad accoglie- re gli idrocarburi ed il vapor acqueo. In questo modo gli idrocarburi reagiscono con il vapor acqueo con produzione di un gas di sintesi ricco di idro_ geno.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La precedente breve descrizione, così come ulteriori scopi, aspetti e vantaggi della presente invenzione potranno essere più completa_

mente apprezzati facendo riferimento alla seguente descrizione particolareggiata di una pratica forma realizzativa presentemente preferita, ma peraltro puramente illustrativa, conforme alla presente invenzione, quando considerata sulla scorta degli allegati disegni, in cui:

la figura 1 e' una vista schematica in elevazione frontale di un recipiente costituente il reattore;

la figura 2 e' una vista in elevazione di una striscia metallica piana sostenuta ad un'estremità, la freccia all'estremità opposta indicando il processo di torcitura;

la figura 3 e' una vista in prospettiva, simile alla figura 2, di una coppia di striscie metalliche perpendicolari;

la figura 4 e' una vista schematica in elevazione di un tubo ingrandito per mostrare più chiaramente la configurazione della striscia costituente il catalizzatore;

la figura 5 e' una vista in sezione ingrandita di un tubo per il reforming simile a quello della figura 4, ma con tre strisce sistemate entro il tubo;

la figura 6 e' una vista in sezione

di una ulteriore forma realizzativa della presente invenzione che mostra un serpentino ed una barra rotonda collocati in un tubo di reforming;

la figura 7 e' una vista in elevazione di una striscia formata con elementi costituenti delle ramificazioni; e

la figura 8 e' uno schema del ciclo operativo di un impianto pilota per attuare il processo di reforming con vapore acqueo della presente invenzione.

DESCRIZIONE DELLA PREFERITA FORMA REALIZZATIVA

Facendo ora riferimento specificamente ai disegni, nella figura 1 viene rappresentato schematicamente un recipiente facente da reattore 10, creato con una camera interna 12 definita da una parete rettangolare 14. Un materiale di alimentazione F costituito da una miscela di idrocarburo e vapor acqueo viene fatto passare nel recipiente 10 costituente il reattore per il tramite di un condotto di entrata 16 che e' collocato all'esterno del recipiente 10 in comunicazione di flusso con la camera interna 12. E' preferibile impiegare un materiale di alimentazione idrocarburico come metano o gas naturale, ma si deve tenere ben presente che

l'invenzione in parola e' anche applicabile ad idrocarburi più pesanti.

Una pluralità di tubi 20 e' disposta nella camera interna 12 ed il condotto di entrata 16 e' collegato ai tubi 20 per convogliare il materiale di alimentazione F ai tubi 20. Dispositivi per riscaldare i tubi 20 sono contraddistinti dalle frecce direzionali 22. Un catalizzatore contenente nichel attivato sotto forma di un turbolatore o elemento provocante turbolenza 24 viene collocato in ciascuno dei tubi 20. In questo modo,il materiale di alimentazione passa nei tubi 20 e gli idrocarburi ed il vapor acqueo, quando portati in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore 22, reagiscono in presenza del turbolatore 24 catalificamente attivo in modo che ivi si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno indicato dalle frecce direzionali 26, gas che viene convogliato fuori dalla camera interna 12 per mezzo di un condotto di uscita 28 che e' collegato in comunicazione di flusso con i tubi 20. I turbolatori 24 sono mantenuti in posizione fissa nei tubi 20 per mezzo di un gancio a molla superiore 30 ed un gancio a molla inferiore 32 che sono collocati in corrispondenza delle rispettive porzioni superiore ed inferiore dei tubi 20. Come si

vede nel migliore dei modi in figura 4, i turbolatori 24 sono creati con aperture 34 per accogliere i ganci a molla 30 e 32.

Si deve notare che se precedentemente lavorata a freddo, la superficie di nichel dei turbolatori 24 puo' essere attivata mediante vapore durante il periodo iniziale del processo di reforming grazie al calore proveniente dalla sorgente 22.

Facendo riferimento alle figure 2 e 3 si puo' vedere che il turbolatore 24 viene formato lavorando a freddo uno sbozzato tranciato come lo sbozzato 36 di forma planare ed uno sbozzato 40 ad esso perpendicolare. Così lo sbozzato piatto 36 e lo sbozzato perpendicolare 40 vengono fissati in corrispondenza delle loro estremità inferiori e vengono ritorti attraverso una serie di rotazioni a 180° come indicato dalle frecce direzionali circolari T. In questo modo e' possibile formare la striscia 24 che funge da turbolatore con tipi vari di configurazione. Per ragioni di semplicità il turbolatore incrociato formato dallo sbozzato 40 non e' mostrato nella sua posizione quale collocato nel tubo 20 di reforming. Pertanto,il turbolatore 24 che e' formato dallo sbozzato piatto 36 presenta una forma generalmente sinusoidale che viene formata torcendo lo sbozzato 36 attra_

verso la serie di torsioni T a 180°. Come si vede nella figura 4 l'effettiva configurazione di ciascuna torsione T a 180° per il turbolatore 24 e' stabilita da un fattore Y che e' determinato dalla lunghezza L della torsione T divisa per il diametro D del tubo 20. Il fattore Y deve essere compreso fra 1,8 e 3,0 e preferibilmente deve essere di 2,6 per ottenere risultati ottimali nel sistema di reforming.

Nella figura 5 viene illustrata un'altra forma realizzativa della presente invenzione in cui parti corrispondenti sono state contrassegnate dagli stessi numeri di riferimento come parte di una serie di "100". In questa forma della presente invenzione si vede un tubo 120 di reforming destinato a sostenere catalizzatore contenente nichel elementare sotto forma di una pluralità di turbolatori 124 attivati. In questo modo,il materiale di alimentazione passa nei tubi 120 e gli idrocarburi ed il vapor acqueo quando messi in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore reagiscono catalliticamente con i turbolatori 124 in modo che si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno. I tre turbolatori 124 illustrati nella figura 5 vengono mantenuti in posizione fissa entro i tubi 120 per mezzo di ganci a molla superiori 130 e ganci a molla inferiori,

che non sono indicati nei disegni, ganci che sono collocati nelle rispettive porzioni superiore ed inferiore del tubo 120.

Nella figura 6 viene illustrata una ulteriore forma realizzativa della presente invenzione nella quale parti corrispondenti sono state contrassegnate dagli stessi numeri di riferimento come parte di una serie di "200". In questa forma della presente invenzione si vede un tubo 220 di reforming destinato a sostenere il catalizzatore contenente nichel sotto forma di un turbolatore attivato 224 che e' avvolto a serpentino attorno ad una barra tonda 225. Il turbolatore 224 e' saldato alla barra 225 in modo che si forma un passaggio elicoidale fra il turbolatore 224 e le pareti interne del tubo 220 come indicato dalle frecce direzionali elicoidali H. In questo modo il materiale di alimentazione passa nei tubi 220 e gli idrocarburi ed il vapore acqueo quando messi in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore reagiscono catalliticamente con i turbolatori 224 in modo che ivi si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno. Il turbolatore 224 e la barra 225 indicati nella figura 6 vengono mantenuti in posizione fissa entro i tubi 220 per mezzo di ganci a molla superiori 230 e ganci a mol_

la inferiori 232 che sono posti in corrispondenza delle rispettive porzioni superiore ed inferiore dei tubi 220.

Nella figura 7 viene illustrata una ulteriore forma realizzativa della presente invenzione in cui parti corrispondenti sono state contrassegnate con gli stessi numeri di riferimento come parte di una serie di "300". In questa forma della presente invenzione viene illustrato un tubo 320 di reforming per sostenere il catalizzatore contenente nichel sotto forma di un turbolatore attivato 324 costituito da una barra recante elementi costituenti ramificazioni. Il turbolatore 324 include una barra centrale 325 sulla quale sono saldati elementi 327 costituenti appunto delle ramificazioni. In questo modo il materiale di alimentazione passa nei tubi 320 e gli idrocarburi ed il vapor acqueo quando messi in relazione di scambio termico indiretto con la sorgente di calore reagiscono cataliticamente con i turbolatori 324 in modo che ivi si produce un gas di sintesi ricco di idrogeno. Il turbolatore 324 costituito da una barra recante delle ramificazioni, quale illustrato nella figura 7, viene mantenuto in posizione fissa nei tubi 320 per mezzo di ganci a molla superiori 330 e ganci a molla inferiori 332 che sono

collocati in corrispondenza delle rispettive parti superiore ed inferiore dei tubi 320.

Per quanto la reazione che fa uso di un catalizzatore a base di formiato di nichel possa essere condotta con catalizzatore presentante una varietà di configurazioni come descritto, le strisce ritorte di nichel danno i risultati più vantaggiosi. La reazione di reforming procede nel modo più efficace con le strisce ritorte contenenti nichel per via delle migliori velocità spaziali attraverso il tubo di reazione rispetto al caso in cui i reagenti a base di nichel hanno la forma di strisce diritte. Reattori che fanno uso di strisce ritorte presentano una bassa caduta di pressione (da 1% a 4% rispetto ai normali apparati di reforming con letto costipato) ed assicurano un elevato trasferimento di calore. Inoltre, essi risultano vantaggiosi per via del minor costo dei necessari elementi soffianti, del minor costo di lavorazione e della facilità di controllo.

In conformità con la presente invenzione, i turbolatori di nichel 24, 124, 224 e 324 possono essere attivati mediante un processo di lavorazione a freddo, oppure mediante un processo di attivazione con acido formico.

Il processo di lavorazione a freddo

implica un certo tipo di deformazione fisica in condizioni ambientali caratterizzate sostanzialmente da temperatura normale. Così il processo di lavorazione a freddo potrebbe comprendere la torsione di una striscia di nichel elementare come uno sbozzato 36, alla temperatura ambiente, in modo tale che si puo' ottenere la risultante configurazione rappresentata nelle figure 4, 5 e 6. Inoltre, il turbolatore di figura 7 presentante elementi ramificati, potrebbe essere ottenuto mediante procedimenti a freddo di lavorazione, piegatura o allungamento. Sottoponendo in tal modo a torsione lo sbozzato 36 si creano sollecitazioni e l'uso iniziale del turbolatore 24 nel tubo 20 di reforming causerà ricristallizzazione del nichel elementare accompagnata da un aumento della grossezza del grano. Il risultato di questi processo di lavorazione a freddo e' una superficie catalitica di nichel altamente attiva che puo' essere impiegata in operazioni di reforming con vapor acqueo.

Il processo di attivazione con acido formico comprende due stadi. Il primo stadio richiede la formazione di uno strato di formiato di nichel sulla superficie delle strisce di nichel, il secondo stadio richiede l'esposizione della striscia con il suo rivestimento di formiato di nichel all'azione

del calore in modo da decomporre il rivestimento e produrre un catalizzatore di nichel altamente attivato. Nel primo stadio la striscia di nichel, sotto forma di uno sbozzato o tranciato 36, viene immersa in una miscela di acido formico e perossido di idrogeno, e si verifica la seguente reazione chimica:

$$(1)\quad Ni + H_2O_2 + 2HCOOH \qquad Ni(CHO_2)_2 \times 2H_2O$$

Perossido di idrogeno — Acido formico — Formiato di nichel

Parti del nichel si sciolgono in questa soluzione e sulla striscia si deposita uno strato sottile di formiato di nichel.

Il secondo stadio puo' essere attuato collocando nell'impianto di reforming la striscia trattata ottenuta dal primo stadio. Sotto l'azione del calore si verifica una decomposizione del formiato di nichel nella quale si sviluppano gas costituiti da idrogeno e biossido di carbonio. Questa reazione forma uno strato di nichel altamente attivato che presenta una maggiore superficie specifica, in conformità con la seguente reazione chimica:

$$(2)\quad Ni(CHO_2)_2 \times 2H_2O + CALORE \longrightarrow Ni + 2CO_2 + H_2 + 2H_2O$$

L'aumento nella superficie specifica ovverossia area superficiale e' dovuto alla trasformazione di una superficie compatta e relativamente

liscia in una superficie irregolare e porosa dopo il processo di attivazione con acido formico.

Si e' trovato che il nichel attivato si produce quando le strisce contenenti nichel vengono immerse in una soluzione di perossido di idrogeno ed acido formico. Strisce contenenti nichel che non sono trattate o sono trattate solamente con acido formico non mostrano la capacità ad agire come efficaci catalizzatori di reforming con vapore acqueo. Il perossido di idrogeno si rende necessario nella reazione di attivazione perche' l'acido formico non e' di per se' stesso un agente ossidante abbastanza forte da creare il catalizzatore desiderato. Solamente con l'aggiunta di un ossidante come perossido di idrogeno, l'acido formico agisce sulle strisce di nichel in modo da produrre, come desiderato, il formiato di nichel.

La soluzione di acido formico e perossido di idrogeno puo' essere costituita da 20-95% in peso di acido formico al 90% e 5-80% in peso di perossido di idrogeno al 30%. Di preferenza la soluzione contiene da 80% a 90% in peso di acido formico al 90% e da 10% a 20% in peso di perossido di idrogeno al 30%.

Facendo riferimento ora alla figura 8,

in tale figura si vede un impianto pilota genericamente indicato con 400 per effettuare procedimenti di reforming con vapor acqueo usando un catalizzatore contenente nichel elementare sotto forma di un turbolatore 402. Il turbolatore 402 viene conformemente collocato in un tubo 404 di reforming che presenta una bocca di entrata 406 ed una bocca di uscita 408. Due termocoppie 410 sono collegate dall'entrata 406 all'estremità del turbolatore 402, una termocoppia 411 e' collocata in corrispondenza di metà del turbolatore 402, ed un'altra coppia di termocoppie 412 e' collegata dall'uscita 403 all'altra estremità del turbolatore 402. Il tubo 404 di reforming e' dotato di due batterie di riscaldatori elettrici 414 ciascuna delle quali include tre elementi a resistenza 416 collegati ad un dispositivo di controllo ed indicazione della temperatura 418 e ad un trasformatore variabile 420 per fornire corrente alternata con una tensione di 208 volt. Il materiale di alimentazione viene fatto pervenire al tubo di reforming 404 attraverso una linea di alimentazione 422 che crea un collegamento fra l'entrata 406 ed una bobola di metano 424 per fornire materiale di alimentazione. La linea di alimentazione 422 dopo aver lasciato la bombola di metano 424 e' dotata di un indicatore di

flusso 428, una valvola di controllo 430 ed un regola_ tore 432 della pressione. Nella linea di alimenta_ zione 422 sono pure disposti un elemento di assor- bimento 434 dello zolfo e costituito da un letto di carbone, ed un bagno salino 436. Il bagno salino 436 include un recipiente 438 destinato a mantenere un sale fuso in relazione di scambio termico indi_ retto con il serpentino 440. Un serbatoio 442 per acqua ed una pompa 444 sono collegati alla linea di alimentazione 422 in modo tale che il materiale di alimentazione proveniente dalla bombola 424 possa formare una miscela con vapor acqueo. Il materiale di alimentazione ed il vapor acqueo nel tubo 404 di reforming vengono messi in scambio termico indiretto con i riscaldatori 416 e reagiscono in presenza del turbolatore 402 cataliticamente attivo in modo che si forma un gas di sintesi ricco di idrogeno dopo di che vengono fatti passare attraverso l'uscita 408 in una linea di scarico 442. Il gas di sintesi proveniente dalla linea di scarico 442 viene raffreddato, separato e campionato in modo tradizionale.

Si deve comprendere che il processo per l'attivazione del catalizzatore conforme alla presente invenzione puo' essere attuato depositando uno strato di composto contenente nichel sulla superficie di una

striscia allungata come lo sbozzato planare 36 o lo sbozzato perpendicolare 40. Il composto contenente nichel viene poi decomposto sottoponendolo all'azione di una sorgente di calore. In questo modo si verifica una decomposizione del composto di nichel nella quale si ha sviluppo di gas e grazie alla quale lo strato di composto di nichel viene altamente attivato.

Al fine di descrivere ed illustrare più chiaramente i vantaggi della presente invenzione si fa riferimento ai seguenti specifici esempi realizzati con l'impianto pilota 400.

PROCEDIMENTO ANALITICO

E' stata effettuata un'analisi per la determinazione di azoto, metano, monossido di carbonio ed etano usando un cromatografo A-350 con rivelatore di termoconduttività. Il materiale di riempimento della colonna era costituito da gel di silice che e' stato tarato mediante campioni normalizzati preparati in una buretta a gas di Hempel. Per ciascuna taratura viene usata una equazione regressiva lineare ed eventuale deviazione strumentale sistematica viene eliminata mediante un gas di standardizzazione o normalizzazione costituito da azoto che consente il calcolo di un fattore di correzione. La colonna analitica e' stata mantenuta in

condizioni di funzionamento isotermico a 33°C. Per i suddetti composti vengono usate misurazioni dell'altezza dei picchi con una correzione per l'appropriata attenuazione.

L'analisi per biossido di carbonio e' stata pure effettuata con una colonna di gel di silice che e' stata fatta funzionare ad una temperatura isotermica di 70°C. Integrazione elettronica e' stata impiegata con un cromatografo No.1700 a termoconduttività. E' stato fatto uso di un metodo di raggruppamento che richiede due miscele binarie primarie di biossido di carbonio ed azoto. Lo standard minimo e' stato di 7,01% di biossido di carbonio e lo standard massimo e' stato di 16,94% di biossido di carbonio.

Idrogeno in eccedenza su 55% e' stato determinato con il cromatografo A-350 che impiega elio come gas facente da veicolo. Il rapporto fra risposta positiva e risposta negativa e' stato usato come variabile indipendente in una regressione polinomia i cui dati sono stati ottenuti da campioni normalizzati nella buretta a gas di Hempel. Concentrazioni inferiori al 95% vengono determinate con una colonna 13X di setaccio molecolare in un cromatografo # A-90-P a termoconduttività. Si e' richiesto argo come gas facente da veicolo con polarità invertita per ottenere la

risposta positiva. Si e' fatto uso di integrazione elettronica e la deviazione strumentale e' stata misurata mediante una miscela binaria di 14,35% di idrogeno, il restante essendo costituito da argo. Campioni normalizzati in buretta di Hempel sono stati usati per la taratura. Per l'intervallo fra 25 e 55%, e' stata determinata una regressione quadratica, mentre una regressione lineare e' stata valutata per concentrazioni di idrogeno inferiori al 25%.

COMPENDIO DELLE PROVE SPERIMENTALI

Nelle Tabelle da I a V viene fornita una compilazione dei dati ottenuti dal funzionamento dell'impianto pilota 400.

TABELLA I

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1300°F (704,4°C)

Prova No.	1	2	3	4	5	6
Temperat.all'uscita,°F(°C)	1297(702,7)	1296(702,2)	1304(706,6)	1296(702,2)	1302(705,5)	1299(703,8)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	19,84 (1,39)	99,75(6,98)	199,0(13,93)	299,3(20,95)	400,0 (28)	500,0 (35)
Rapporto S/G	3,02	2,98	2,95	2,99	2,97	2,98
K_p della reazione di conversione (shift)	1,128	1,301	1,63	1,733	1,458	1,616
K_p della reazione di reforming	0,099	1,5291	3,211	5,862	4,488	5,301
Approssimazione della reazione di conversione,°F(°C)	-134(-74,3)	-67(-37,1)	+34(18,8)	+49(27,2)	-13(-7,2)	+26(19,4)
Approssimazione dell'azione di reforming,°F (°C)	+259(144)	+127(70)	+94(52)	+51(28,3)	+72(40)	+60(33,3)
Conversione,%	36,2	44,4	41,7	40,9	34,2	32,9
COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO						
CO	5,3	6,2	4,9	4,5	4,0	3,5
CH_4	27,3	21,3	22,9	23,4	28,9	30,0
CO_2	10,2	10,8	11,5	11,7	11,0	11,2
H_2	57,2	61,7	60,7	60,4	56,1	55,3
Rese previste — REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F(0°C)						
REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)						
CO	11,2	7,8	5,9	4,9	4,3	3,9
CH_4	4,2	12,9	19,2	23,4	26,6	29,1
CO_2	10,2	11,2	11,4	11,4	11,2	11,1
H_2	74,4	68,1	63,5	60,3	57,9	55,9

TABELLA I (continuazione)

Composizione del gas all'equilibrio -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C					
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)					
Prova No.	1	2	3	4	5	6
CO	12,0	9,0	7,1	6,0	5,3	4,8
CH_4	2,5	9,4	15,1	19,0	21,9	24,4
CO_2	9,9	10,9	11,3	11,4	11,4	11,3
H_2	75,6	70,7	66,5	63,6	61,4	59,5

Velocità spaziale = 2518 V/V/ora.

TABELLA II

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1400°F (760°C)

Prova No.	7	8	9	10	11	12
Temperat.all'uscita,°F(°C)	1400(760)	1397(758,3)	1397(758,3)	1401(760,5)	1402(761,1)	1400 (760)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	19,82 (1,393)	99,0(6,96)	200,5(14,116)	299,83 (21,078)	400,6 (28,162)	500,0(35,15)
Rapporto S/G	2,99	2,99	3,01	3,02	2,97	2,98
K_p della reazione di conversione (shift)	0,918	0,865	1,244	1,242	1,225	1,299
K_p della reazione di reforming	1,629	7,61	$1,681 \times 10^1$	$1,895 \times 10^1$	$1,8453 \times 10^1$	$1,778 \times 10^1$
Approssimazione della reazione di conversione,°F(°C)	-137(-76)	-173(-96)	+12((6,7)	+45(25)	-10(-5,5)	-34(-19)
Approssimazione dell'azione di reforming,°F(°C)	+228(126,5)	+135(+75)	+86(47,7)	+83(46)	+86(47,7)	-86(-47,7)
Conversione,%	69,3	60,0	55,85	50,1	44,4	40,8
COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO						
CO	11,6	10,4	8,0	7,1	6,3	5,5
CH_4	9,1	13,0	14,7	17,8	21,3	23,7
CO_2	8,9	9,1	10,6	10,8	10,7	10,9
H_2	70,4	67,5	66,7	64,3	61,7	59,9
Rese previste	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C) REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)					
CO	13,7	11,2	9,2	7,9	7,1	6,5
CH_4	1,4	6,8	11,9	15,6	18,4	20,7
CO_2	8,7	9,7	10,3	10,5	10,7	10,7
H_2	76,2	72,3	68,6	66,0	63,8	62,1

TABELLA II (continuazione)

Composizione del gas all'equilibrio -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)					
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)					
Prova No.	7	8	9	10	11	12
CO	14,1	12,2	10,3	9,1	8,2	7,5
CH_4	0,7	4,5	8,8	12,1	14,7	10,9
CO_2	8,6	9,4	10,0	10,3	10,5	10,8
H_2	76,6	73,9	70,9	68,5	66,6	65,0

Velocità spaziale = 2518 v/V/ora.

TABELLA III

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1500°F (815,6°C)

Prova No.	13	14	15	16	17
Temperat.all'uscita, °F, (°C)	1500 (815,6)	1496 (813,4)	1501(816,2)	1499(815,1)	1500(815,6)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	20,0(1,4)	99,0(6,96)	200,3(14,08)	300,0(21,09)	399,6(28,1)
Rapporto S/G	3,04	3,0	2,98	2,92	2,97
K_p della reazione di conversione (shift)	0,865	0,919	0,9708	1,04	0,973
K_p della reazione di reforming	1,65	$8,01 \times 10^1$	$1,06 \times 10^2$	$1,630 \times 10^2$	$2,065 \times 10^2$
Approssimazione della reazione di conversione,°F (°C)	-70(-39)	-19(-10,5)	-6(-3,3)	+29(16)	-4 (-2,2)
Approssimazione della azione di reforming,°F (°C)	+327(181)	+79(43,8)	+54(30)	+29(16)	+13(7,2)
Conversione,%	69,8	84,6	79,7	74,1	67,7
COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO					
CO	11,8	13,6	12,7	11,9	14,4
CH_4	8,9	4,0	5,8	7,3	9,7
CO_2	8,8	8,3	8,7	9,0	9,2
H_2	70,5	74,3	72,3	71,8	70,0

TABELLA III (continuazione)

Rese previste -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)				
Prova No.	13	14	15	16	17
CO	15,3	14,0	12,4	11,1	10,2
CH_4	0,4	3,0	6,4	9,3	11,7
CO_2	7,7	8,2	8,9	9,2	9,5
H_2	76,6	74,8	72,4	70,3	68,6

Composizione del gas all'equilibrio -	REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
	REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)				
CO	15,3	14,5	13,3	12,2	11,3
CH_4	0,2	1,8	4,4	6,8	8,9
CO_2	7,7	8,0	8,5	8,9	9,2
H_2	76,8	75,7	73,8	72,1	70,6

Velocità spaziale = 2518 V/V/ora.

TABELLA IV

RIASSUNTO DI PROVE CONDOTTE A 1600°F (871,1°C)

Prova No.	18	19	20	21	22
Temperat.all'uscita, °F (°C)	1600 (871,1)	1600(871,1)	1600 (871,1)	1600 (871,1)	1600 (871,1)
Pressione operativa relativa,libb/poll^2 (kg/cm^2)	20,3(1,427)	100,0(7,03)	199,4(14)	297,0(20,88)	398,6 (28,02)
Rapporto S/G	2,96	3,0	2,96	2,96	3,01
K_p della reazione di conversione (shift)	0,778	0,754	0,794	0,826	0,812
K_p della reazione di reforming	6,156	$2,833 \times 10^2$	$5,887 \times 10^2$	$5,788 \times 10^2$	$7,71 \times 10^2$
Approssimazione della reazione di conversione,°F (°C)	-30(-16,6)	-50 (-27,7)	-18(-10)	+5 (2,7)	-5(-2,7)
Approssimazione dell'azione di reforming, °F (°C)	+351(194,9)	+86(47,7)	+28(15,5)	+30(16,6)	+5(2,7)
Conversione,%	82,3	93,5	90,0	94,0	81,6
	COMPOSIZIONE DEL GAS PRODOTTO,% IN VOLUME CORRETTO				
CO	14,4	15,9	15,4	14,3	14,0
CH_4	4,7	1,6	2,5	4,2	4,9
CO_2	7,5	7,0	7,2	7,7	7,8
H_2	73,4	75,5	75,9	73,8	73,3

TABELLA IV (continuazione)

Rese previste - REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)

REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)

Prova No.	18	19	20	21	22
CO	16,3	15,8	14,9	13,9	13,2
CH_4	0,1	1,1	3,0	4,9	6,7
CO_2	7,0	7,1	7,5	7,9	8,1
H_2	76,6	76,0	76,0	73,3	72,0

Composizione del gas all'equilibrio - REAZIONE DI CONVERSIONE CON APPROSSIMAZIONE DI 0°F (0°C)

REAZIONE DI REFORMING DI CH_4 CON APPROSSIMAZIONE DI 50°F (27°C)

CO	16,3	16,0	15,4	14,7	14,0
CH_4	0,1	0,6	1,9	3,3	4,8
CO_2	6,9	7,1	7,3	7,6	7,8
H_2	76,7	76,3	75,4	74,4	73,4

Velocità spaziale = 2518 V/V/ora.

TABELLA V

CALCOLI CAMPIONE PER LA PROVA No. 1

Medie dei campioni precedenti:

Temp. all'entrata °F (°C)	1301	(697,9)	(Termocoppie 410)
Temp. al centro °F (°C)	1223	(710)	(Termocoppie 411)
Temp. all'uscita °F (°C)	1297	(702,7)	(Termocoppie 412)

Pressione operativa relativa - 19,84 libb/poll^2 (1,39 kg/cm^2) (2,35 At)

Alimentazione: HC - 674 piedi^3/ora (19 m^3/ora) (7,893 grammo moli. $C_{1.04}H_{4.25}$ (gas naturale))
H_2O - 429,4 cc/ora (23,856 grammo moli.)
Rapporto - HC:H_2O - 1:3,02

Analisi del prodotto, % in volume

		Normalizzata Senza azoto	Moli di idrocarburo
N_2	0,3		
CO	5,4	5,4	0,1279
CH_4	27,86	28,0	0,6633
CO_2	10,5	10,5	0,2488
H_2	55,94	56,1	

H_2 equilibrato

		% in volume corretto
CO	0,1279	5,3
CH_4	0,6633	27,3
CO_2	0,2488	10,2
H_2	1,3883	57,2
H_2O	2,3945	
TOTALE	4,8228	

Conversione - 36,2%

$$H_1 = \frac{(0,2488 \times (1,3983)}{(0,1279 \times (2,3945)} = 1,128 \quad 1431°F \quad (777,2°C)$$

$$H_2 = \frac{(0,1279 \quad (1,3883)^3}{(0,6633) \quad (2,3945)} = \frac{2,35^{\ 2}}{4,9228} = 0,099 \quad 1038°F \quad (559°C)$$

Esempio 1

Produzione di formiato di nichel usando acido formico e perossido di idrogeno.

Due strisce ritorte di nichel ottenute dalla stessa fonte e del peso di 30 g sono state immerse ciascuna in 182 ml di acido formico al 90% in cilindri graduati da 250 ml. In un cilindro si sono aggiunti 12 ml di H_2O_2 al 30% (prova) ed al secondo cilindro si sono aggiunti 12 ml di acqua distillata (controllo). I cilindri sono stati lasciati in riposo per lo spazio di una notte in modo da raggiungere condizioni di equilibrio. Il campione in prova ha mostrato segni di reazione perche' si sono formate bolle, la soluzione e' passata ad un colore verde ed il cilindro si e' scaldato. Il campione di controllo non ha mostrato alcun segno di reazione. Le strisce di nichel sono state rimosse e le soluzioni sono state analizzate per stabilire la presenza di ioni nichel. La soluzione in prova conteneva 0,21% in peso di nichel, mentre la soluzione di controllo conteneva 0,003% in peso di nichel.

Da questo esperimento risulta evidente che non si ha la formazione di formiato di nichel quando strisce contenenti nichel vengono immerse in una soluzione concentrata di acido formico. Non

vi e' sostanzialmente alcuna reazione e solo una piccolissima quantità di nichel passa in soluzione. Invece da una soluzione di acido formico e perossido di idrogeno si ha la deposizione sulla superficie di nichel di uno strato coprente di formiato di nichel.

Nella precedente descrizione e' chiaro che vi sono larghe possibilità di modificazioni, variazioni e sostituzioni e che in certi casi certe particolarità della presente invenzione verranno impiegate senza un corrispondente uso di altre particolarità. Pertanto e' opportuno che le allegate rivendicazioni vengano interpretate in senso lato ed in modo conforme allo spirito ed ambito della presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per il reforming con vapor acqueo di idrocarburi in modo da ottenere un gas di sintesi ricco di idrogeno, il quale processo comprende il contatto di una miscela di un idrocarburo e vapor acqueo con un catalizzatore, detto catalizzatore essendo in relazione di scambio termico indiretto con una sorgente di calore, processo caratterizzato dal fatto di presentare il perfezionamento in base al quale detto catalizzatore

comprende una striscia allungata di nichel elementare che e' stata messa a contatto con perossido di idrogeno ed acido formico in quantità sufficienti a formare sulla striscia uno strato di formiato di nichel.

2. Processo per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo il quale comprende

il contatto di una striscia allungata contenente nichel con perossido di idrogeno ed acido formico in modo tale che su detta striscia si forma uno strato di formiato di nichel;

il contatto dello strato di formiato di nichel con gli idrocarburi ed il vapor acqueo in presenza di una sorgente di calore in relazione di scambio termico indiretto, in modo che avviene una decomposizione del formiato di nichel nella quale si ha lo sviluppo di gas costituiti da idrogeno e biossido di carbonio, di modo che lo strato di nichel viene altamente attivato e gli idrocarburi ed il vapor acqueo reagiscono in modo da produrre un gas di sintesi ricco di idrogeno.

3. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo il quale comprende:

una striscia allungata contenente nichel attivato adatta ad essere collocata in un tubo ri-

scaldato per accogliere gli idrocarburi ed il vapor acqueo in modo che gli idrocarburi ed il vapore acqueo reagiscono con produzione di un gas di sintesi ricco di idrogeno.

4. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapore acqueo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta striscia e' modellata con una configurazione ritorta.

5. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta striscia e' sotto forma di un elemento centrale con elementi ramificati che si estendono radialmente da detto elemento centrale.

6. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detta striscia e' sotto forma di una barra centrale, attorno a detta barra centrale essendo avvolto a spirale uno sbozzato piatto,in modo che in detto tubo si forma un passaggio elicoidale attraverso il quale fluiscono idrocarburi e vapor acqueo.

7. Catalizzatore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta striscia ha una

configurazione attorta con un fattore Y compreso fra 1,8 e 3,0.

8. Processo per l'attivazione di un catalizzatore caratterizzato dal fatto di comprendere:

il trattamento di una striscia allungata contenente nichel con una soluzione di acido formico e perossido di idrogeno in modo da depositare sulla striscia uno strato di formiato di nichel;

la decomposizione del formiato di nichel con una sorgente di calore in modo che avviene una decomposizione del formiato di nichel nella quale si sviluppano gas, cosi che lo strato di formiato di nichel viene altamente attivato.

9. processo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 20 a 95% in peso di acido formico al 90% e da 5 a 80% in peso di perossido di idrogeno.

10. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui la soluzione contiene da 80 a 90% in peso di acido formico al 90% e da 10 a 20% in peso di perossido di idrogeno al 30%.

11. Reattore per il reforming di idrocarburi con vapor acqueo, caratterizzato dal fatto di comprendere:

un recipiente;

una pluralità di tubi disposti in detto recipiente;

mezzi per riscaldare detti tubi; e

un catalizzatore contenente nichel sotto forma di una striscia allungata attivata collocata in ciascuno di detti tubi, in modo che detti idrocarburi e detto —— vapor acqueo possono passare attraverso detti tubi e reagire catalitic_ camente in modo da produrre un gas di sintesi ricco di idrogeno.

12. Reattore secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene formato mediante il processo rivendicato nella rivendicazione 8.

13. Processo secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contenente nichel e' formiato di nichel.

DICHIARAZIONE E MANDATO

Noi, JOSEPH F. McMAHON e PETER STEINER, dichiariamo di essere cittadini Statunitensi, residenti a Clinton (New Jersey), 14 Highfields Road, e ad Edison (New Jersey), 10 Farmhaven Avenue, rispettivamente; di ritenerci autori originali, primi e associati, del perfezionamento tecnico intitolato PROCESSO DI REFORMING CATALITICO CON VAPORE ACQUEO, il quale perfezionamento è descritto e rivendicato nella esposizione descrittiva che precede; che la presente domanda riporta in parte e rivendica materia riportata nella nostra parallela domanda No. 249.208 depositata il 30 marzo 1981, la quale era una continuazione della Domanda No. 792.844 depositata il 2 marzo 1977, che era una divisione della No. 572.797 depositata il 29 aprile 1975, che era una continuazione della No. 267.793 depositata il 30 giugno 1972; che noi accettiamo l'obbligo di segnalare notizie di cui siamo a conoscenza e che hanno importanza per l'esame di questa domanda; che non ci risulta e non crediamo che la medesima sia mai stata conosciuta o utilizzata negli Stati Uniti d'America prima della nostra relativa invenzione o che sia stata brevettata o descritta in alcuna pubblicazione a stampa in alcun paese prima della nostra relativa invenzione o più di un anno prima di dette

domande antecedenti o che sia stata pubblicamente utilizzata o posta in vendita negli Stati Uniti di America piú di un anno prima delle dette domande antecedenti; che la detta materia comune non è stata brevettata o fatta oggetto di certificato di inventore rilasciato anteriormente alle dette antecedenti domande in alcun paese straniero agli Stati Uniti di America su domanda depositata da noi o da nostri legali rappresentanti o cessionari piú di dodici mesi prima delle dette anteriori domande; e che nessuna domanda di brevetto o di certificato di inventore in relazione alla detta invenzione è stata depositata da noi o da nostri rappresentanti o cessionari in almeno i paesi seguenti:

PAESE	No. BREVETTO	DATA DI DEPOSITO O DI CONCESSIONE
Canada	Brev. 1.008.667	19 aprile 1977
Messico	Brev. 136.663	
Giappone	Dom. No. 73521/73	29 giugno 1973
Francia	Dom. No. 7323964	
Gr. Br.	Brev. 1.445.121	4 agosto 1976
Italia	Brev. 988.292	28 giugno 1973
Spagna	Brev. 416.966	27 sett. 1976
Argentina	Abbandonata	
Brasile	Abbandonata	
Germania	Abbandonata	

[illegible]

Olanda Abbandonata;

che, per quanto riguarda materia che la presente domanda non ha in comune con dette anteriori domande, non ci risulta e non crediamo che tale materia sia mai stata conosciuta o utilizzata negli Stati Uniti d'America prima della nostra relativa invenzione o che sia stata brevettata o descritta in alcuna pubblicazione a stampa in alcun paese un anno prima della data di questa domanda o che sia stata pubblicamente utilizzata o posta in vendita negli Stati Uniti di America più di un anno prima di questa domanda e che la detta materia non è stata brevettata o fatta oggetto di certificato di inventore rilasciato in alcun paese straniero agli Stati Uniti d'America su domanda depositata da noi o da nostri legali rappresentanti o cessionari più di dodici mesi prima della data di questa domanda; e che nessuna domanda o brevetto o certificato di inventore in relazione alla detta invenzione è stata depositata da noi o da nostri rappresentanti o cessionari in alcun paese straniero agli Stati Uniti d'America.

E con la presente deleghiamo Marvin A. Naigur (No. di Registrazione 21.025), John E. Wilson (No. di Reg. 22.452) e Robert D. Bajefsky (No. di Reg. 25.387) quali nostri mandatari a seguire questa do-

manda e a svolgere presso l'Ufficio dei Brevetti e dei Marchi Commerciali tutte le pratiche ad essa connesse. Ogni corrispondenza e comunicazione va inviata a Marvin A. Naigur, Esq., Foster Wheeler Energy Corporation, 110 South Orange Avenue, Livingston, New Jersey 07039, tel. (201) 533-1100.

Con la presente dichiariamo che tutte le dichiarazioni fatte nella presente sono, per la parte di nostra diretta conoscenza, dichiarazioni veritiere e che tutte le dichiarazioni da noi fatte in base ad informazioni ricevute e per convinzione sono da noi ritenute rispondenti al vero; e inoltre che tali dichiarazioni sono state da noi fatte con la consapevolezza che dichiarazioni intenzionalmente false e dichiarazioni fatte in maniera simile sono punibili con ammenda o detenzione, o con entrambe, ai termini della Sezione 1001, Capitolo 18, del Codice degli Stati Uniti e che tali dichiarazioni intenzionalmente flase possono compromettere la validità della domanda o di qualsiasi brevetto rilasciato in seguito alla stessa.

(f.to) JOSEPH F. McMAHON
14 Highfields Road
Data: 7 DIC 1981 Clinton, New Jersey

(f.to) PETER STEINER
10 Farmhaven Avenue
Data: 1/12/81 Edison, New Jersey

+ + + + +

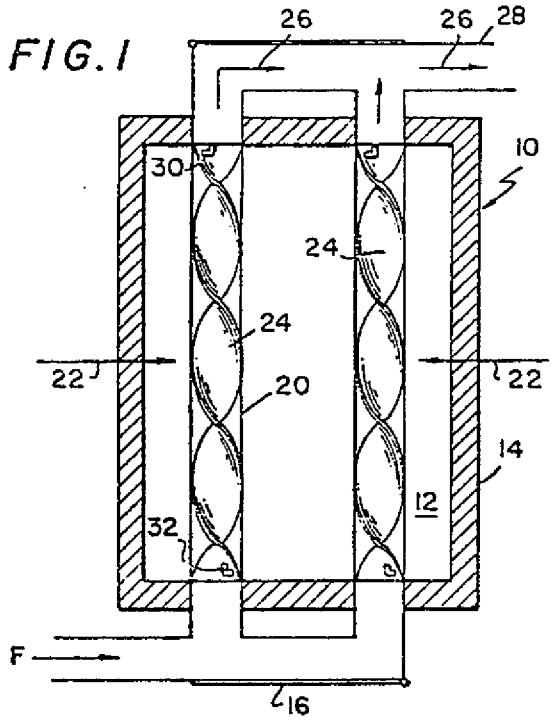
PER TRADUZIONE CONFORME
UFFICIO BREVETTI ING. C. GREGORJ

24429A/82

12486

MARCA DA BOLLO LIRE 500 MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E FORESTE MILANO

FIG. 1



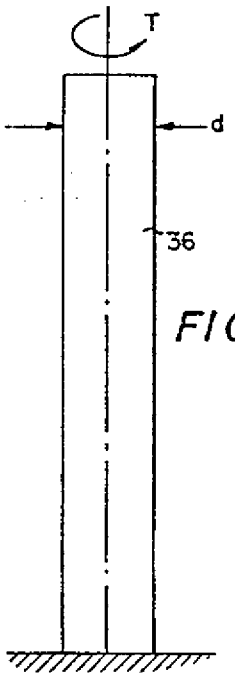


FIG. 2

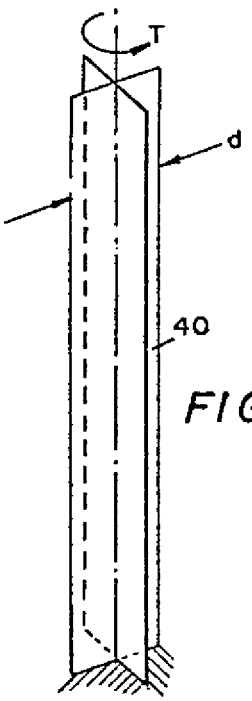


FIG. 3

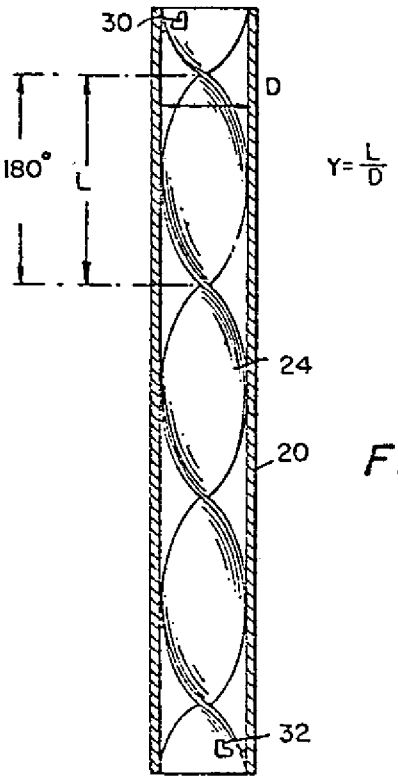


FIG. 4

Min. Ind. Comm. e Art. ★ U.p.i.c.a. ★ Serv. Brevetti

l'Ufficiale Rogante
(Idillio Russo)

UFFICIO BREVETTI
Ing. C. GREGORJ

ITALY

24429 A/82

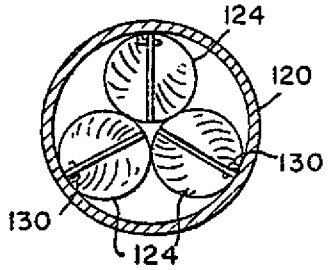


FIG. 5

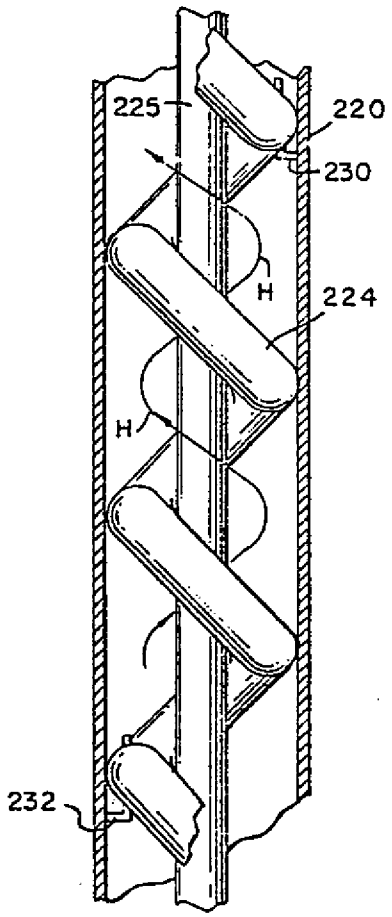


FIG. 6

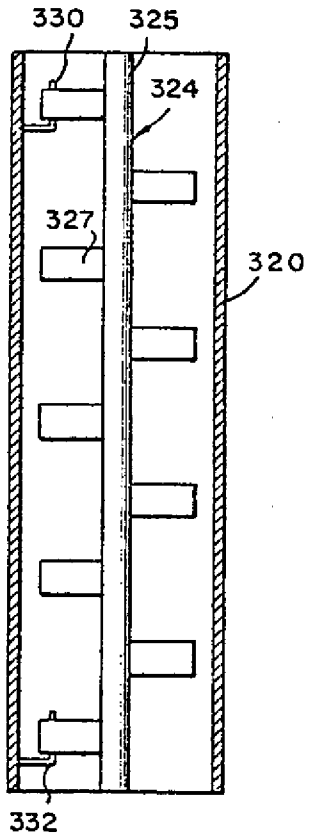


FIG. 7

l'Ufficiale Rogante
(Idillio Russo)

UFFICIO BREVETTI
Ing. C. GREGORJ

24429 A/82

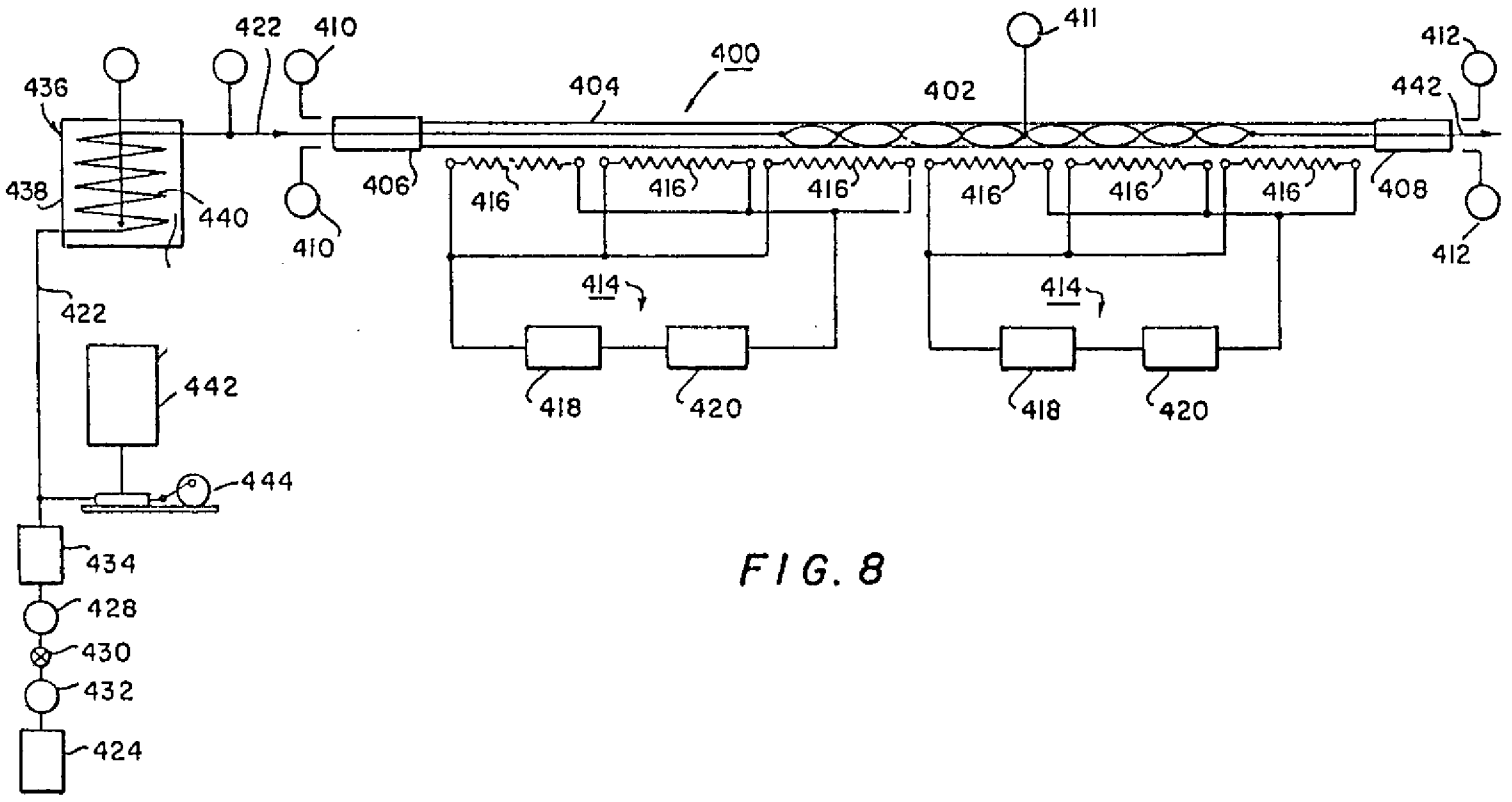


FIG. 8

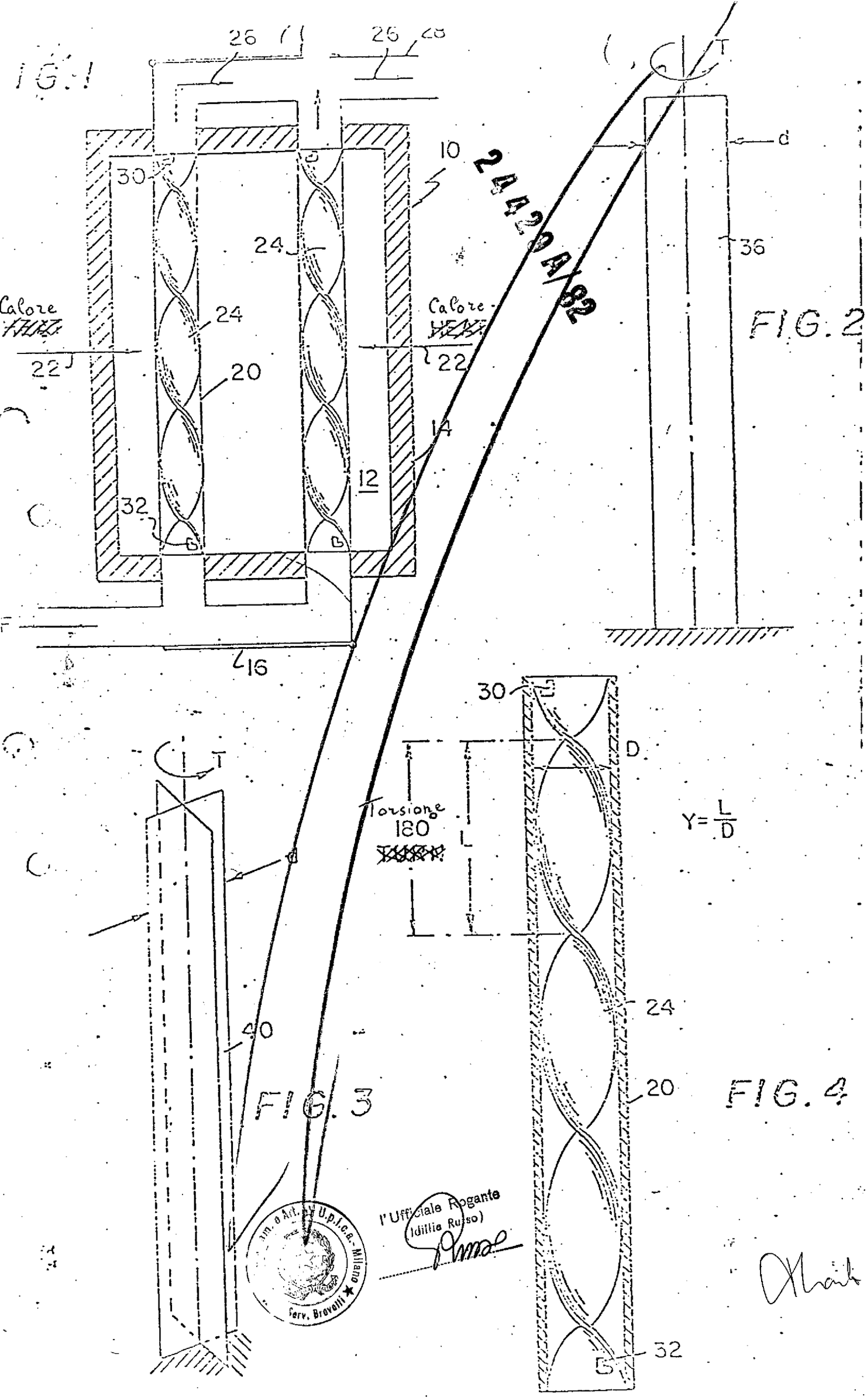


FIG. 1
26
26
28
10
30
24
24
Calore
22
20
Calore
22
14
12
32
16
F
T
d
36
FIG. 2
T
d
40
FIG. 3
30
D
Torsione
180
L
Y = L/D
24
20
32
FIG. 4
24429 A/82
l'Ufficiale Rogante
(Idillio Russo)
Serv. Brevetti
U.P.I.C.A. - Milano

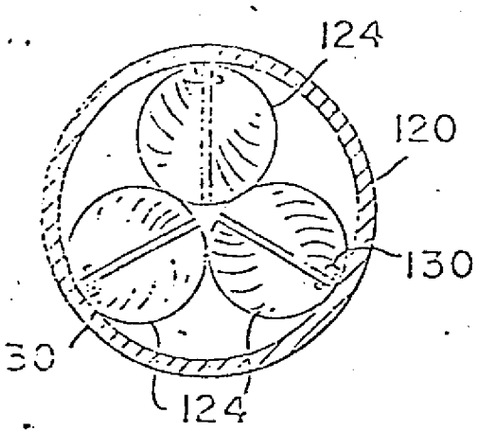


FIG. 5

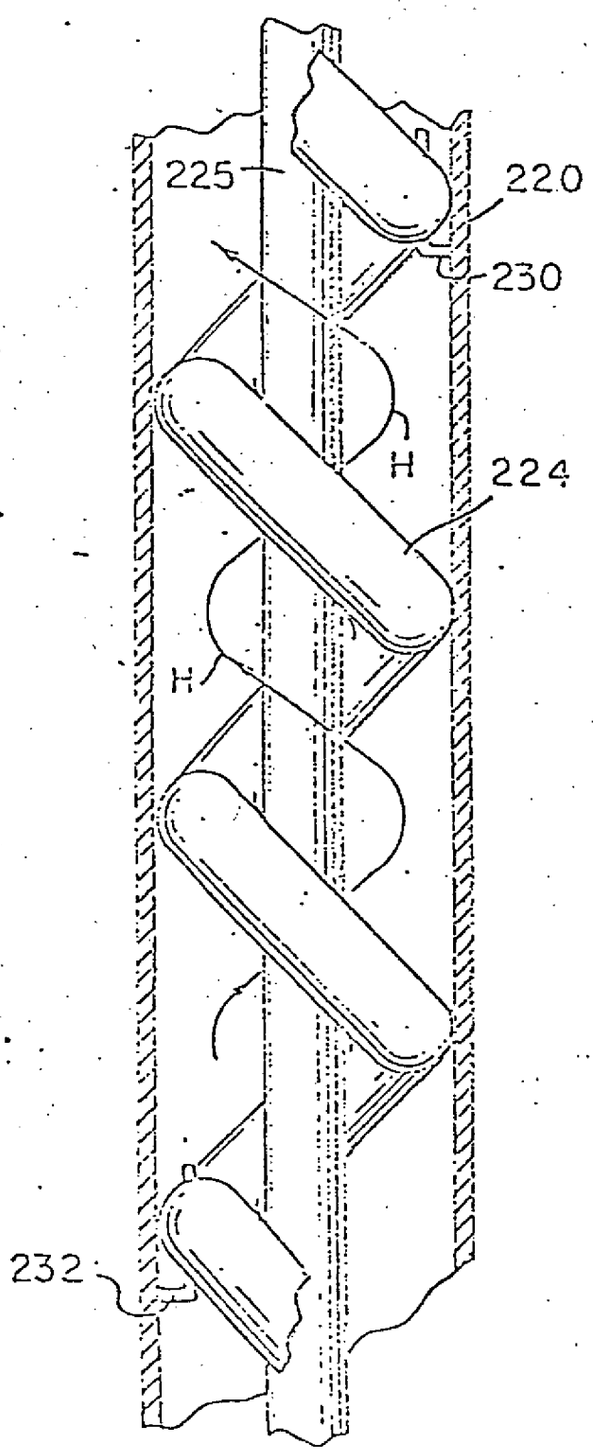


FIG. 6

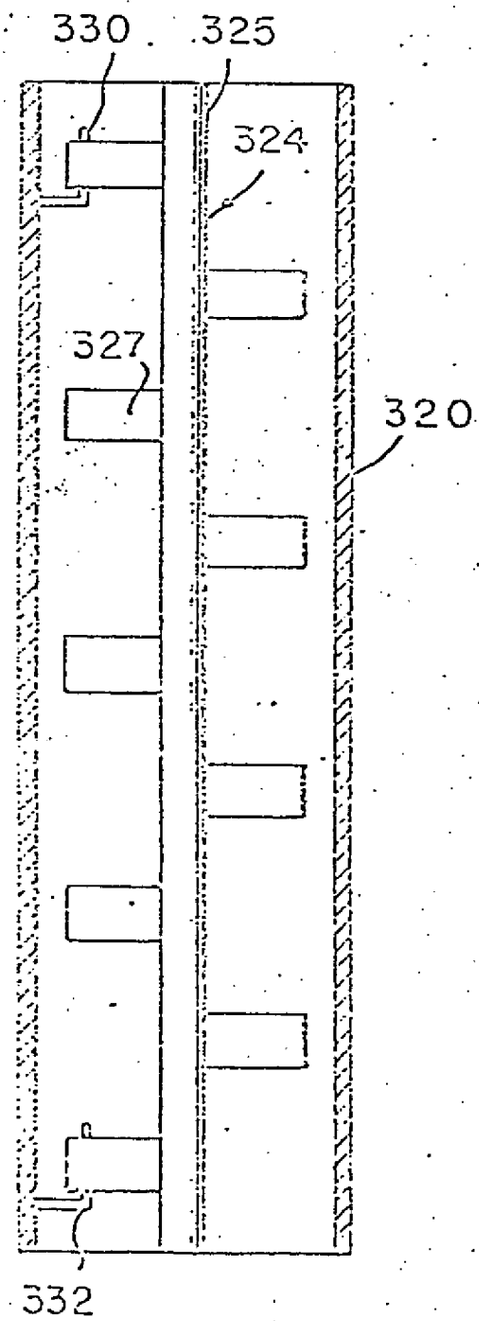


FIG. 7

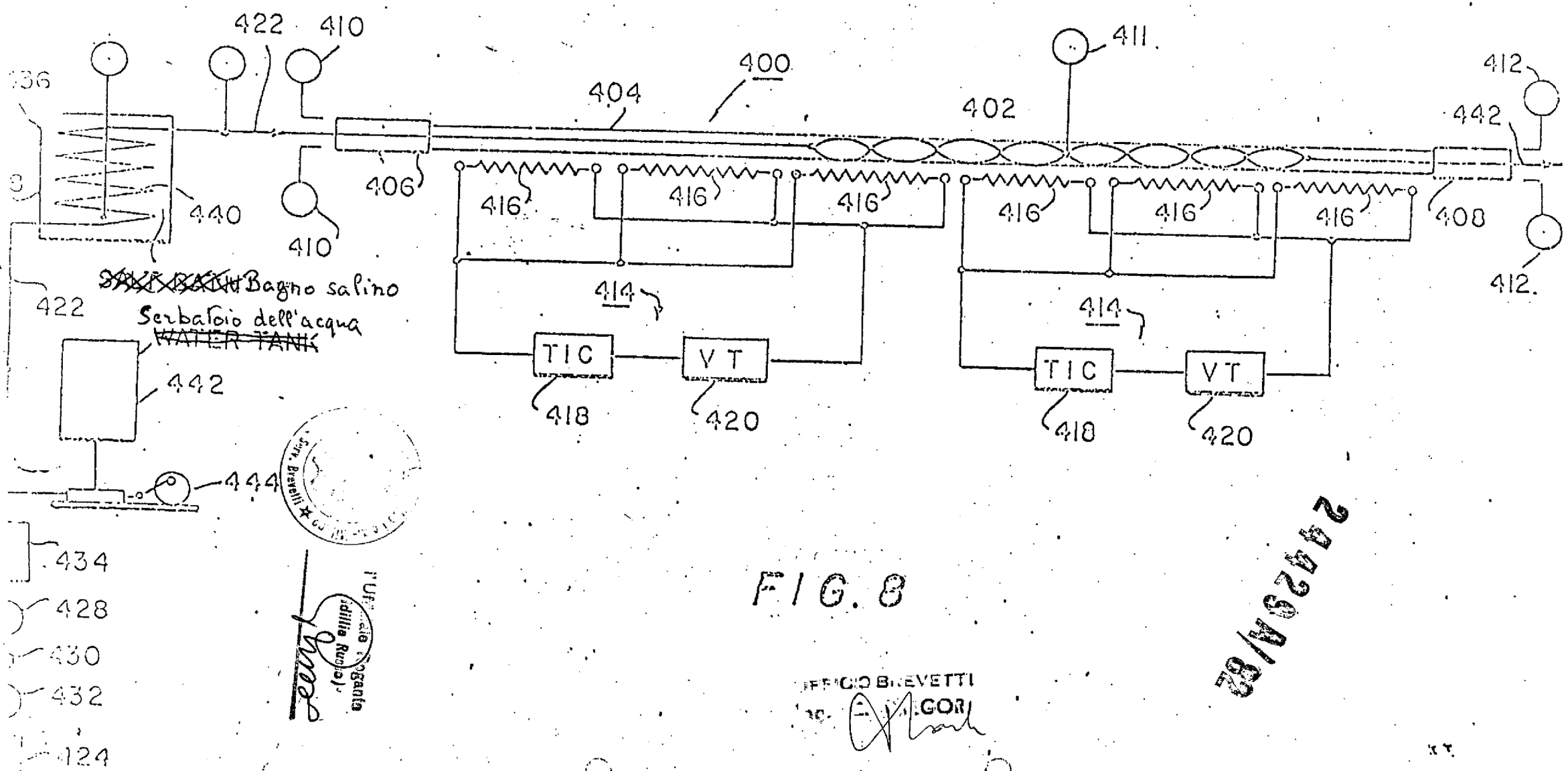


FIG. 8