

279922

P.- 23.274

A-64630 Case U.S. 138051
PBW(WMP)

279922



22 NOV. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N .

formulada el 9 de agosto de 1962, con el nº 279.922

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE M.W. KELLOGG COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 711 third Avenue, New York, N. Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA MEZCLA GASEOSA RICA EN HIDROGENO".

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos. En un aspecto, el invento se refiere a un método mejorado para convertir hidrocarburos en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono adecuada para la preparación de gas de síntesis de amoníaco.

El hidrógeno y las mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono han encontrado mucha aplicación como materiales de partida en la producción de varios compuestos orgánicos e inor-

279922



gánicos. Por ejemplo, se prepara amoníaco por la combinación catalítica de hidrógeno y nitrógeno a presiones elevadas. Igualmente, las mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono sirven para la síntesis de hidrocarburos, tales como los que hierven dentro de los límites de ebullición de la gasolina, y de hidrocarburos oxigenados, tal como alcoholes y cetonas. Las fracciones de petróleo, incluyendo hidrocarburos normalmente gaseosos y normalmente líquidos, constituyen una fuente abundante de hidrógeno y de mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono. Se han desarrollado muchos procedimientos en escala comercial para emplear fracciones de petróleo en la producción de varios gases de síntesis. Uno de los más eficientes de estos procedimientos comerciales se funda en la formación en dos fases a presiones que alcanzan hasta unos 8,7 kilogramos/cm² man. por contacto del material de alimentación hidrocarbonado en forma de vapor con vapor de agua en una primera zona de reformación, indirectamente calentada, (reformador primario) para convertir una porción del hidrocarburo en hidrógeno y monóxido de carbono por reformación endotérmica y luego poner en contacto los productos de la primera zona de reformación con vapor de agua y aire en una segunda zona de reformación adiabática (reformador secundario) para completar sustancialmente la conversión del hidrocarburo en hidrógeno y monóxido de carbono por una combinación de reformación endotérmica y combustión parcial exotérmica. El procedimiento en dos fases es particularmente aplicable a la preparación de gas de síntesis de amoníaco ya que la introducción de aire en el reformador secundario puede controlarse para que de el nitrógeno necesario para la síntesis subsiguiente de amoníaco. Un procedimiento de este tipo está descrito en la patente americana nº 2 829 113.

279922



Como se ha indicado, la reformación en dos fases de acuerdo con este método, seguido en técnicas hasta ahora utilizadas se ha practicado a presiones que llegaban hasta unos 8,7 kg./cm² man. Como los procedimientos de síntesis, que usan, por ejemplo, el gas reformado requieren frecuentemente presiones mucho mayores (210 - 1406, kg./cm² man. en el caso de la síntesis de amoníaco), hay un incentivo sustancial en desarrollar métodos por los cuales pueda realizarse el procedimiento de reformación de modo económico a presiones bastante por encima de 8,7 kg./cm² man., con el fin de reducir el coste de compresión del gas reformado. Los obstáculos para reformar a presiones mayores de 8,7 kg./cm² man. surgen de la influencia desfavorable del incremento de presión sobre el equilibrio de la reacción de reformación. Así, pues, la reformación con vapor de agua implica un neto incremento en moles de gas. Por consiguiente, el aumento de la presión de reformación ocasiona una disminución en la amplitud de conversión hidrocarbonada, a igualdad de los demás factores por desplazamiento del equilibrio de la reacción de reformación hacia la izquierda. Estas circunstancias constituyen un serio problema ya que, en el caso de la producción de gas de síntesis de amoníaco, por ejemplo, el hidrocarburo tiene que ser convertido prácticamente por completo en las dos fases de reformación, para evitar la presencia de hidrocarburos inertes excesivos en el gas de síntesis reformado. Frecuentemente, se usa aire exclusivamente en el reformador secundario para proporcionar oxígeno para combustión parcial. En tales casos, la cantidad de aire que puede usarse está restringida por las exigencias de nitrógeno del gas de síntesis. Así, pues, el calor producido por combustión parcial disponible para completar la reacción de reformación endotérmica en el reformador secundario, por lo demás no

279922



calentado, está también restringido. Por tanto, la menor conversión resultante de la mayor presión en el reformador primario se ha considerado inaceptable en la reformación en escala comercial para producir gas de síntesis de amoníaco. El efecto desfavorable de la presión sobre el equilibrio de reacción puede invertirse teóricamente aumentando las temperaturas mantenidas en la primera zona de reformación, pero, a causa de las limitaciones estructurales de los tubos de reformación calentados exteriormente, contenidos en su interior, no son técnicamente factibles temperaturas considerablemente por encima de las que actualmente se emplean en la práctica comercial, es decir, unos 760 - 871°C. Las limitaciones de esfuerzo de los tubos de reformación son tales que, a medida que las presiones son mayores, las temperaturas permisibles son menores. La influencia desfavorable de la presión sobre el equilibrio puede invertirse también aumentando la cantidad de vapor de agua suministrado con la alimentación hidrocarbonada a la primera zona de reformación. De este modo, pueden obtenerse niveles de conversión en reformación primaria a alta presión sustancialmente iguales a los obtenidos a presión baja. Aunque este método es efectivo y económico hasta presiones relativamente altas, por ejemplo de unos 14,06 kg./cm² man., tiene el inconveniente de que requiere equipo mayor, grandes cantidades de vapor y mas cantidad de combustible. Por tanto, continúa pendiente el problema de desarrollar una técnica de reformación efectiva y económica a presiones todavía mayores de unos 14,06 kg./cm² man. y una técnica más eficiente y económica a cualquier presión superatmosférica.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para la producción de una mezcla gaseosa rica en hidrógeno a presión superatmosférica, que comprende poner en con-

279922

22



tacto un hidrocarburo con vapor de agua en una primera zona de reformación mantenida bajo condiciones de reformación adecuadas, incluyendo presión superatmosférica, para reformar parcialmente dicho hidrocarburo y poner en contacto el efluente de dicha primera zona de reformación con vapor de agua y un gas que contenga oxígeno en una segunda zona de reformación mantenida bajo condiciones de reformación adecuadas, incluyendo presión superatmosférica, para producir dicha mezcla rica en hidrógeno, precalentándose por lo menos una de las corrientes reaccionantes suministradas a dicha segunda zona de reformación.

El hidrocarburo suministrado a la primera zona de reformación puede ser cualquier hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos que sea capaz de vaporizarse y reaccionar bajo las condiciones del procedimiento empleadas. Materiales de alimentación tales como gas natural e hidrocarburos ligeros que incluyen, por ejemplo nafta ligera, pueden reformarse satisfactoriamente por el presente procedimiento. Para los hidrocarburos más densos y los hidrocarburos olefínicos, se necesitan cantidades mayores de vapor de agua que para la reformación de hidrocarburos más ligeros y saturados.

Preferiblemente, se precalientan tanto la alimentación hidrocarbonada como el vapor suministrado a la primera zona de reformación; la alimentación hidrocarbonada, a temperatura tan alta que sea compatible con la evitación de pirolisis y otras alteraciones térmicas. Como la reformación con vapor es endotérmica y hay límites prácticos en cuanto a la cantidad de calor que puede añadirse por calentamiento indirecto en la primera zona de reformación, el precalentamiento de la alimentación facilita el lograr y mantener en aquellas temperaturas adecuadas. En general, se prefiere precalentar tanto la alimentación hidrocarbonada-

279922



22 NO

da como el vapor a una temperatura de por lo menos 27^a C. por encima de la temperatura del punto de rocío de la corriente combinada.

5 En la primera zona de reformación, la mezcla de vapor-hidrocarburo se pone en contacto sobre el catalizador de reformación con el vapor, preferiblemente dispuesto en una pluralidad de tubos de horno que, a su vez, están preferiblemente dispuestos en la sección radiante de un horno. Se quema combustible en el horno para calentar exteriormente los tubos reformadores y para suministrar el calor endotérmico de reformación consumido allí. Puede
10 usarse uno o mas de los catalizadores de reformación conocidos. Los metales del Grupo VIII del Sistema Periodico, que tienen un número atómico no mayor de 28 y/o los óxidos de los mismos, y los metales de los elementos de la izquierda del Grupo VI y/o los óxidos de los mismos, son catalizadores de reformación conocidos.
15 Entre los ejemplos específicos de catalizadores de reformación que pueden usarse estan: níquel, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de cromo y óxido de molibdeno. Generalmente, se prefieren los catalizadores de óxido de níquel.

20 Las condiciones empleadas en la primera zona de reformación favorecen la conversión substancial de la alimentación hidrocarbonada a hidrógeno y monóxido de carbono y se seleccionan específicamente para proporcionar un efluente, cuyo contenido en metano puede convertirse de modo prácticamente completo en la segunda zona de reformación bajo las condiciones que rigen allí.
25 Así, pues, el efluente de la primera zona de reformación tiene una concentración residual de metano y una temperatura que permiten la reacción a la temperatura de reformación relativamente alta requerida de la segunda zona de reformación no calentada usando solo las cantidades de aire determinadas por las exigencias de nitrógeno del gas de síntesis de amoníaco.
30

279922



Las condiciones que se mantienen en la primera zona de reformación incluyen una presión superatmosférica. La presión superatmosférica específica usada está influida por las exigencias de presión del procedimiento subsiguiente en que se ha de emplear el hidrógeno producido en el presente procedimiento. Pueden mantenerse presiones tan altas como de 70,30 kg./cm². Aunque puede usarse cualquier presión superatmosférica en la práctica del presente procedimiento mejorado, se mantienen preferiblemente presiones de, aproximadamente, 14,06 a 49,21 kg./cm² cuando se está produciendo gas de síntesis de amoníaco, con el fin de rebajar las necesidades para la compresión subsiguiente del gas de síntesis. Se prefieren todavía mas presiones de, aproximadamente, 21,09 kg/cm² a 35,15 kg/cm², aproximadamente para el funcionamiento óptimo en escala comercial. La temperatura a que se calientan los reaccionantes mientras están en contacto con el catalizador en la primera zona de reformación es elevada, con el fin de obtener la máxima conversión posible, pero no es mayor que las limitaciones de carga que permitirían los tubos de catalizador. La temperatura específica empleada es, pues, influida por la presión específica que se use. En general, los reaccionantes de la primera zona de reformación se calientan a una temperatura de unos 704°C. a aproximadamente, 871°C., pero, cuando se usan las condiciones de presión más preferidas arriba mencionadas, las temperaturas son algo menores, es decir, entre, aproximadamente, 732°C. y 815°C. Las temperaturas mayores se emplearán para presiones más bajas, y a la inversa.

Bajo las condiciones operatorias indicadas, el efluente de la primera zona de reformación contiene, aproximadamente, de 5 a, aproximadamente, 16 moles por ciento de metano sobre

279922



base seca, mas corrientemente, aproximadamente 8-15% moles de metano sobre dicha base. Los hidrocarburos no convertidos procedentes de la primera zona de reformación son esencialmente metano, independientemente del caracter de la alimentación hidrocarbonada suministrada a la primera zona de reformación, ya que los hidrocarburos más densos se convierten rápidamente en metano bajo condiciones de reformación. La cantidad de vapor de agua que se suministra con la alimentación hidrocarbonada depende de la necesidad de evitar la formación de depósitos de carbono sobre el catalizador reformador de vapor u otra formación de carbono, y de la necesidad de producir el contenido de metano residual arriba mencionado en el efluente de la primera zona de reformación en las condiciones mantenidas. Sobre esta base, la relación vapor de agua - carbono (definida como relación de moles de vapor a átomos de carbono orgánico, es decir, carbono en forma de hidrocarburo) es aproximadamente 1,1 a 8,0. En el caso de las condiciones de temperatura y presión preferidas a que se ha aludido anteriormente, la relación vapor-carbono es, aproximadamente, de 2,5 a, aproximadamente, 7,5. Cuando se usan las condiciones más preferidas se aplican relaciones vapor-carbono de, aproximadamente 3,0 a, aproximadamente, 6,5.

La cantidad de catalizador empleado y la velocidad a que se hacen pasar los reaccionantes sobre el catalizador se definen por los tiempos de residencia calculados dividiendo la profundidad del catalizador por la velocidad lineal superficial de la mezcla gaseosa total. Para obtener la conversión arriba señalada bajo las condiciones indicadas, usando el catalizador descrito, hay que mantener el tiempo de residencia de los materiales de alimentación en el lecho catalítico de la primera zo-



na de reformación entre 0,5 segundos, aproximadamente, y 10 segundos aproximadamente, preferiblemente entre 1,5 y 5 segundos aproximadamente.

5 El efluente de la primera zona de reformación, vapor de agua y un gas conteniendo oxígeno se ponen en contacto en presencia de un catalizador de reformación en una segunda zona de reformación adiabática. Uno o más de cualquiera de los catalizadores mencionados como convenientes para uso en la primera zona de reformación son también utilizables para uso en la segunda

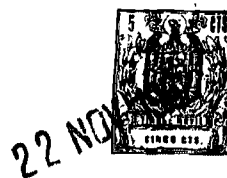
10 zona de reformación. El catalizador o catalizadores que se usen en la segunda zona de reformación no necesita ser igual que el empleado en la primera zona de reformación, aunque, generalmente, se prefiere usar catalizador de óxido de níquel en ambas zonas. Las cantidades relativas y las temperaturas de los reaccionantes suministrados a la segunda zona de reformación y las condiciones que allí se mantienen se escogen de manera que ocasionen una conversión prácticamente completa de metano residual en

15 el efluente de la primera zona de reformación y para producir un efluente de la segunda zona de reformación constituido esencialmente por hidrógeno, óxidos de carbono, nitrógeno (cuando se está preparando gas de síntesis de amoníaco) y menos de, aproximadamente 2,0 moles por ciento de metano residual sobre base seca, preferiblemente menos de, aproximadamente, 1,0 mol por

20 ciento de metano residual sobre dicha base. Así, pues, el efluente de la segunda zona de reformación constituye, después de eliminar óxidos de carbono, un excelente gas para síntesis de amoníaco, puesto que está esencialmente libre de materiales inertes que influyen desfavorablemente en la eficiencia de la síntesis de amoníaco.

30 Las condiciones en la segunda zona de reformación in-

279322



cluyen una presión superatmosférica usualmente dentro de los límites dados arriba para la primera zona de reformación. Se prefiere mantener la segunda zona de reformación a la misma presión sustancialmente que la de la primera zona de reformación, es decir, una presión de aproximadamente, 13,3 kg./cm² a aproximadamente, 47,1 kg./cm², siendo la diferencia de presión unicamente la caída de presión del sistema. La segunda zona de reformación se mantiene a temperaturas de salida de unos 871°C-982°C, preferiblemente de unos 904°C. a unos 960°C. Para usar eficientemente el catalizador, hay que evitar temperaturas de salida sustancialmente menores. Las temperaturas de salida sustancialmente mayores son innecesarias y, por tanto, son tambien inefficientes. Se proporciona oxígeno suficiente a la segunda zona de reformación en uno o mas puntos para proporcionar por la combustión parcial, el calor necesario para completar la reacción de reformación endotérmica a las temperaturas dadas. Sobre esta base, se suministran, aproximadamente, 0,05 moles a, aproximadamente, 0,15 moles de oxígeno por mol de gas seco contenido en la alimentación que va a la segunda zona de reformación. Tal como aquí se usa, el término "gas seco" abarca todos los componentes del gas que contienen hidrocarburo en cuestión, exceptuando vapor de agua. La cantidad de nitrógeno que se suministra a la segunda zona de reformación es la necesaria para proporcionar una relación molar de hidrógeno a nitrógeno de, aproximadamente, 3:1 en el gas de síntesis final despues de reformación y de eliminar óxidos de carbono. Aunque el oxígeno y el nitrógeno pueden introducirse separadamente en la segunda zona de reformación, se prefiere introducirlos juntos en forma de aire o aire enriquecido con oxígeno, de manera que se eviten o se reduzcan al mínimo las exigencias de equipo para separación de aire. En los casos en que el gas re-

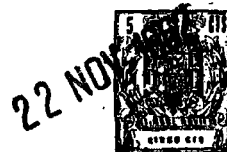
2 79922



formado procedente del presente procedimiento haya de estar sustancialmente libre de nitrógeno, debe suministrarse unicamente oxígeno sustancialmente puro al reformador secundario en vez de aire, para evitar el tratamiento subsiguiente para la eliminación de nitrógeno. La cantidad de vapor de agua suministrado a la segunda zona de reformación se controla para que de una relación en volumen de vapor de agua a gas seco de 0,4, aproximadamente, a 1,6, aproximadamente, y de preferencia, 0,6, aproximadamente, a 1,1, aproximadamente. Normalmente el efluente de la primera zona de reformación contiene suficiente vapor para satisfacer las exigencias de la segunda zona de reformación. Si es necesario, se añade vapor adicional. Para obtener la conversión arriba mencionada bajo las condiciones indicadas usando el catalizador descrito, el tiempo de residencia de los reaccionantes en el cho o lechos catalíticos de la segunda zona de reformación es de mas de, aproximadamente, 0,5 segundos, y preferiblemente de 1,0 segundos, aproximadamente, a 10 segundos, aproximadamente.

Una parte del calor necesario para completar la reacción de reformación en la segunda zona de reformación se suministra precalentando una o mas de las corrientes de reaccionantes que se suministran a la misma. Este precalentamiento puede hacerse en una o mas secciones de precalentamiento proporcionadas a la primera zona de reformación. Las secciones de precalentamiento deben distinguirse de la sección de reacción en la que se ponen en contacto el hidrocarburo de alimentación y vapor en presencia de catalizador de reformación ya descrita. Cuando la primera zona de reformación es un horno, la sección de reacción se dispone preferiblemente en la parte del horno que se calienta por radiación como se ha indicado anteriormente. Las secciones de precalentamiento separadas pueden estar situadas tambien en la parte del horno que se calienta por radiación o pueden es-

279922



tar situadas en la porcion del horno calentada por convección o dividida entre estas dos porciones. El precalentamiento se practica a una temperatura de unos 427-815°C., aproximadamente, preferiblemente entre 599-760°C., aproximadamente, en el

5 caso de precalentar el gas que contiene oxígeno, y a unos 760-871°C., preferiblemente 788-843°C., aproximadamente, en el caso de precalentamiento, es decir, de calentar nuevamente el efluente parcialmente reformado de la sección de reacción de la primera zona de reformación. Es particularmente ventajoso

10 dotar de una o mas secciones de precalentamiento separadas a la primera zona de reformación, en vez de proveer calentadores especiales, a causa de que es mas sencillo y eficiente usar una sola fuente ya necesaria para proporcionar calor en ambos servicios.

15 En el caso de precalentar o calentar nuevamente el efluente parcialmente reformado caliente de la sección de reacción de la primera zona de reformación, el precalentamiento se realiza en tubos provistos en la porción calentada por radiación del horno de reformación, ya que las temperaturas en cualquier otra parte del horno no son suficientes. Los tubos usados en dicho calentamiento adicional están sometidos a temperaturas mayores y a presiones sustancialmente iguales que las

20 de la sección de reacción del horno, de modo que se mantiene una velocidad relativamente alta (o gran caída de presión) en dichos tubos de precalentamiento. De este modo, el diámetro interno de los tubos de precalentamiento se reduce apreciablemente y correspondientemente, se reduce el espesor de pared

25 del tubo. Además, la elevada velocidad de gas mejora la transferencia térmica y, por tanto, reduce las temperaturas del metal del tubo y aumenta las cargas de tensión permisibles del

30



22 NOV

metal.

Como resultado de suministrar calor adicional a la segunda zona de reformación, se obtienen aquí niveles mayores de conversión a igualdad de los otros factores. Así, pues, la primera zona de reformación puede trabajar a niveles de conversión relativamente menores. Como resultado, las exigencias de vapor de la primera zona de reformación a una presión dada se reducen y se hacen económicamente factibles presiones muy altas. Por otra parte, los tubos que contienen el catalizador en el reformador primario pueden trabajar a temperaturas reducidas que permiten usar cargas de tensión mayores y reducir el espesor de pared del tubo. Como el procedimiento, en general, logra una conversión sustancialmente completa del hidrocarburo, la cantidad de hidrocarburo que se pierde como inertes en el proceso de síntesis subsiguiente es muy pequeña o nula, dando como resultado una conversión muy eficiente de la alimentación hidrocarbonada en el producto químico sintético final.

Para comprender mejor el invento, se hace referencia al dibujo que se adjunta y a la explicación siguiente de ejemplos que ilustran juntos métodos preferidos de poner en práctica el invento y sus ventajas, en comparación con métodos que no utilizan el invento.

EJEMPLO I

Haciendo referencia a la figura 1, se introducen aproximadamente 100,0 moles por hora de gas natural desulfurado, que tiene la composición que se da en la Tabla I, en el horno de reformación primario 11 a través de la tubería 12.

279522

TABLA I.

<u>Componente</u>	<u>Moles por hora</u>
N ₂	0.9
CH ₄	94.3
5 C ₂ H ₆	2.8
C ₃ H ₈	1.0
C ₄ H ₁₀	0.6
C ₅ H ₁₂	<u>0.4</u>
	100.0

10 El gas natural de la tubería 12, a unos 37,7°C y unos 38 kg./cm² se precalienta a una temperatura de unos 371°C. por paso a través de un serpentín de calentamiento en la sección de convección del horno 11. Se combina una cantidad de vapor suficiente para proporcionar una relación de vapor-carbono de 7,3

15 aproximadamente, con el gas natural precalentado en la tubería 14, después de haber sido él mismo precalentado por paso desde la tubería 13 a través de otro serpentín de calentamiento en la sección de convección del horno 11. La mezcla vapor-hidrocarburo se reforma en la sección de radiación del horno 11 por paso

20 a través de una pluralidad de tubos 16 del interior del mismo que contienen catalizador de reformación. Los productos de reformación procedentes de los tubos 16 se recogen en la tubería 17 donde los gases están a una presión de unos 35,15 kg./cm², a una temperatura de unos 801°C y tienen la composición dada en la Ta-

25 bla II. El metano sin convertir alcanza aproximadamente 5,0 moles por ciento del gas seco.

TABLA II

<u>Componente</u>	<u>Moles por hora</u>
CO	28.0
30 H ₂ O	635.4

279922



CO ₂	58.3
H ₂	309.0
N ₂	0.9
CH ₄	<u>21.0</u>
	1052.6

5

El efluente del horno 11 en la tubería 17 se mezcla con, aproximadamente, 143 moles por hora de aire comprimido introducido por la tubería 18 en un mezclador en la parte superior del reformador secundario 19. El efluente del horno de re-
10 formación primario 11 sufre una pérdida calorífica de, aproximadamente 69°C. mientras pasa al reformador secundario 19 y de este modo entra en este último a una temperatura de unos 732°C. Los gases mezclados se inyectan directamente en el lecho cata-
15 lítico 21 en el reformador secundario 19 donde se completa sustancialmente la conversión de metano en hidrógeno y óxidos de carbono. Gracias a la oxidación parcial exotérmica y la reforma-
ción endotérmica combinadas que tiene lugar en el lecho 21, la temperatura de los gases que salen del fondo del mismo es de
20 unos 932°C. Como se muestra en el dibujo, se introduce un apagador a través de la tubería 24 constituido por vapor de agua y agua para enfriar el efluente caliente procedente del lecho catalítico 21 a la temperatura sustancialmente menor requerida
en el equipo de conversión de desplazamiento de CO y recuperación de calor residual corriente abajo. El producto reformado
25 apagado se retira a una temperatura de unos 761°C. y a una presión de unos 33,7 kg./cm² por la tubería 26 y fluye al equipo de conversión de desplazamiento de CO y recuperación de calor residual (no representado). Su composición se da en la Tabla III a continuación.

279922



TABLA: III

	<u>Componente</u>	<u>Moles por hora</u>
	CO	43.5
	H ₂ O	780.9
5	CO ₂	62.8
	H ₂	313,5
	N ₂ &A	113.8
	CH ₄	<u>1.0</u>
		1315.5

10 Por los datos dados arriba, se observará que la combinación de reformación primaria y secundaria da un producto que tiene una concentración de metano residual de aproximadamente 0,2 moles por ciento sobre base seca a unos 35,15 kg./cm² usando una relación vapor-carbono de, aproximadamente 7,3 en

15 el reformador primario y sin precalentar una corriente de reactivo introducida en el reformador secundario. Además, esta combinación de reformación da un producto que tiene un contenido de agua muy superior al que se necesita para la fase de conversión subsiguiente de desplazamiento de CO. Como consecuencia,

20 hay que encontrar aplicación para la gran cantidad de calor presente en el producto apagado, si la operación ha de resultar económica.

En el ejemplo presente, el catalizador empleado en el reformador primario 11 es un catalizador de reformación corriente comercial con mucho níquel, mientras que el catalizador del lecho 21 del reformador secundario 19 comprende dos catalizadores, a saber, un catalizador comercial corriente de óxido de cromo y un catalizador comercial corriente con mucho níquel con el catalizador de óxido de cromo formando la parte superior del lecho, 21. Los tiempos de residencia en las dos

25

30



5 10 15 20 25 30

zonas de reformatión son, aproximadamente, 4 segundos, en el caso del reformador primario 11, y unos 4 segundos, en el caso del reformador secundario 19.

EJEMPLO II

Haciendo referencia a la figura 2, se representa un procedimiento de reformatión en dos fases que ilustra una realización específica del presente invento. Cuando ha sido aplicable, los números de referencia usados para describir la Figura I se han aplicado a los elementos correspondientes de la Figura 2. En el ejemplo presente, las cantidades de gas natural en la tubería 12 y aire en la tubería 18 son sustancialmente igual que las indicadas para el Ejemplo I. Sin embargo, cuando se paso suficiente vapor a través de la tubería 13 en el Ejemplo I para proporcionar una relación de vapor-carbono de 7,3, la cantidad de vapor pasado a través de la tubería 13 en el ejemplo presente es menor y corresponde a una relación vapor-carbono de, aproximadamente 6,5. En este ejemplo, se obtiene un producto reformado en la tubería 26 que tiene un contenido residual de metano de, aproximadamente 0,20 moles por ciento sobre base seca a la presión sustancialmente igual de 35,15 kg./cm² que se usa en el Ejemplo I por precalentamiento del aire suministrado al reformador secundario 19 en el reformador primario 11. Así, pues, el aire contenido en la tubería 18 se hace pasar a través de un serpentín de calentamiento en la sección de convección del horno 11 donde se calienta a una temperatura de unos 593°C. El aire parcialmente precalentado de la tubería 15 se pasa a través de una pluralidad de tubos 20 dispuestos en la sección calentada por radiación del horno 11 para precalentar adicionalmente el aire a una temperatura de unos 761°C, a cuya temperatura se suministra a través de la

279822



27

tubería 25 al reformador secundario 19, de la misma manera que se ha explicado al tratar del Ejemplo I. Como se ve en la Figura 2, la sección de reacción del reformador primario 11 comprende tubos 16 mientras que la sección de precalentamiento del reformador primario 11 comprende tubos 20 más las líneas de conexión 18 y 15 del serpentín de calentamiento. En la Tabla IV, a continuación, se da la composición de las varias corrientes. El metano residual en el efluente de reformador primario es aproximadamente 6,8 moles por ciento del gas seco.

10

TABLA IV

Componente	Efluente del reformador primario, tubería 17, - moles por hora.	Producto reformado, tubería 26, moles por hora.
CO	25.3	47.3
H ₂ O	564.7	704.7
15 CO ₂	55.0	59.0
H ₂	287.7	309.7
N ₂ &A	0.9	113.8
CH ₄	<u>27.0</u>	<u>1.0</u>
	960.6	1235.5

20

Los catalizadores empleados, los tiempos de residencia de los reaccionantes sobre los catalizadores y las temperaturas de precalentamiento del gas natural y las alimentaciones de vapor en la tubería 14 son todos sustancialmente iguales que en el ejemplo I. Sin embargo, la temperatura del efluente del reformador primario en la tubería 17 es sustancialmente menor en el presente ejemplo, es decir, unos 190°C., que la correspondiente temperatura en el Ejemplo I.

25

30

Una comparación de los Ejemplos I y II muestra que, mediante el presente invento, se consiguen reducciones sustanciales en la exigencia de vapor de reformación y en las tempe-

279922



5 raturas máximas en la reformación primaria al precalentar una de las corrientes de reaccionantes suministradas al reformador secundario. La disminución de la exigencia de vapor de agua es ventajosa por varios motivos. Así, por ejemplo, supone una reducción en la producción total de la sección de reacción del reformador primario que, a su vez, supone una reducción en el catalizador necesario para dar un tiempo de residencia dado. Por tanto pueden usarse tubos de catalizador menores. Además, se necesita quemar menos combustible en la sección radiante del reformador primario para proporcionar la temperatura menor de la producción reducida. A este respecto, hay que advertir que los ahorros de combustible que acabamos de mencionar no se contrarrestan por el trabajo de calentamiento incremento debido al precalentamiento del aire sino que hay una neta reducción del trabajo de calentamiento total del horno, incluso con precalentamiento del aire. Igualmente, como se ha indicado en la explicación del Ejemplo I, la reformación de alta presión a elevadas relaciones vapor-carbono produce grandes cantidades de vapor subproducto que, para alcanzar mayor eficiencia, se genera en equipo de recuperación de calor residual. Frecuentemente, el vapor subproducto excederá con mucho la demanda en la unidad misma o en las unidades vecinas, lo cual exige que se pierda. Esta pérdida ineficiente se elimina o se reduce apreciablemente mediante la práctica del presente invento ya que las relaciones de vapor-carbono menores en la reformación primaria dan cantidades menores de calor perdido.

10
15
20
25
30 La reducción en las temperaturas máximas en la reformación primaria tiene también ventajas importantes. A temperaturas menores, puede reducirse el espesor de los tubos de catalizador, a causa de las cargas de tracción mayores asociadas

279922



con temperatura baja de metal del tubo. En este aspecto, hay que advertir que, si se realizaran reformaciones primarias a temperaturas corrientes de 801^o C.-815^o C., el espesor de pared de los tubos de catalizador sería excesivo a una presión de 35,15 kg./cm².man.

EJEMPLO III

Se obtienen ventajas todavía más marcadas de la práctica del invento según se ha indicado en la Figura 2, con un ligero incremento en el nivel de metano residual en los efluentes de reformador primario y secundario. En este ejemplo, el vapor precalentado y el gas natural en la tubería 14 están en cantidades suficientes para proporcionar una relación de vapor-carbono de 3,8 a 1,0. El efluente parcialmente reformado de la sección de reacción (tubos 16) está a unos 35,15 kg./cm² y 782^o C. El nivel de metano residual en los efluentes de reformador primario y secundario es 13,8 y 0,95 por ciento, respectivamente, sobre base de gas seco. En muchos casos este nivel de metano residual relativamente mayor es comercialmente aceptable. Como en el ejemplo precedente, la temperatura del aire precalentado es 761^o C. El producto reformado apagado fluye al equipo de conversión de desplazamiento y recuperación de calor residual (no representado) a 649^o C. a través de la tubería 26. La composición de las diversas corrientes se da a continuación en la Tabla V.



27503

TABLA V

Componente	Efluente reformador primario, tubería 17 moles por hora.	Producto reformado, tubería 26, moles por hora.
	24.3	57.3
5	306,7	448.7
	38.0	45.0
	216.7	283.7
	0.9	113.8
	<u>45.0</u>	<u>5.0</u>
10	631.6	953.5

Los catalizadores empleados, los tiempos de residen-
de los reaccionantes sobre los catalizadores, y las temperatu-
ras de precalentamiento de las alimentaciones de vapor y gas
natural en la tubería 14 son iguales en el presente ejemplo
15 que como se indicaron en los Ejemplos I y II. Sin embargo,
para este ejemplo, como se usa menos vapor, la cantidad de ca-
talizador necesario en los reformadores primario y secundario
es sustancialmente menor. Además, como se trabajan menos moles
totales por hora de gas, y se aumenta el nivel de metano resi-
20 dual, se rebaja la cantidad de combustible encendido y el nú-
mero de tubos catalíticos en la sección radiante. Por otra par-
te, como una cantidad de metano residual mayor en las tuberías
de salida de los reformadores primario y secundario va asocia-
da con un consumo de vapor de reformación reducido, la cantidad
25 de vapor de agua presente en el producto reformado apagado es
sustancialmente menor. Como consecuencia, el contenido de agua
del producto reformado apagado puede ajustarse de acuerdo con
las exigencias de la fase subsiguiente de conversión de despla-
zamiento de CO. Por consiguiente, para este ejemplo no hay ex-
30 ceso de vapor de agua en el producto reformado.

EJEMPLO IV

2799-2

22 No



Otro método para poner en práctica el invento se ilustra en la Figura 3. En este ejemplo, el vapor precalentado y el hidrocarburo en la tubería 14 están en cantidades suficientes para proporcionar una relación vapor-carbono de 3,4 aproximadamente. El efluente parcialmente reformado de la sección de reacción (tubos 16) de la primera zona de reformación (horno 11) está a unos 35,15 kg./cm² y 782° C. y tiene un nivel de metano residual de, aproximadamente, 15% moles sobre base seca.

Se suministra a los tubos 17 del horno 11, gas parcialmente reformado, a unos 782° C. cuyo horno comprende una sección de precalentamiento de la primera zona de reformación. En esta sección, el gas se precalienta a unos 815-829° C. en tubos de tamaño apropiado para dar una velocidad relativamente alta (o caída de presión alta) para reducir al mínimo el diámetro del tubo y el espesor. Después del precalentamiento, el gas entra en el reformador secundario 19 a través de la tubería 28. Se combina con aire procedente de la tubería 15 precalentado en una sección de convección del horno 11; En el ejemplo presente, el aire no se precalienta adicionalmente en la sección radiante del horno 11 como se ha descrito en los Ejemplos II y III. En el reformador secundario, la combustión del gas parcialmente reformado suministra la energía necesaria para completar la reformación a unos 940° C. El calor sensible suministrado por precalentamiento del gas parcialmente reformado y aire de combustión, más el calor de reacción, son suficientes para rebajar el contenido de metano del gas efluente a 0,95 por ciento, aproximadamente. Los catalizadores empleados y otras condiciones no mencionadas específicamente en este ejemplo son sustancialmente idénticos a los citados en los ejemplos anteriormente des-

279922

22



critos.

EJEMPLO V

Puede usarse también el mismo esquema representado en la Figura 3 para obtener un producto reformado que tiene el mismo nivel de metano residual que en el Ejemplo I, es decir, 0,2 moles por ciento sobre base de gas seco. Sin embargo, cuando se hace pasar suficiente vapor a través de la tubería 13 en el Ejemplo I para proporcionar una relación vapor-carbono de 7,3, la cantidad de vapor pasada a través de la tubería 13 en el presente ejemplo es menor, y corresponde a una relación vapor-carbono de 6,0, aproximadamente. La presión de reformación es la misma que en el Ejemplo I, es decir, unos 35,15 kg./cm²; La temperatura del efluente parcialmente reformado procedente de la sección de reacción (tubos 16) de la zona de reformación primaria 11, es aproximadamente, 782° C., o aproximadamente, 19° C, menor que la temperatura correspondiente en el Ejemplo I. Sin embargo, para completar la reformación en el reformador secundario, el gas parcialmente reformado, a unos 782° C., se suministra a tubos 27 del horno 11, donde el gas se precalienta a unos 815° C. en tubos de tamaño apropiado para alta velocidad (o alta caída de presión) para reducir al mínimo el diámetro y el espesor. Después del precalentamiento, el gas entra en el reformador secundario 19 a través de la tubería 28. Se combina con aire procedente de la tubería 15. La combustión del gas parcialmente reformado suministra la energía necesaria para completar la reformación a unos 954° C. El calor sensible suministrado por el precalentamiento del gas parcialmente reformado y el aire de combustión, más el calor de reacción son suficientes para rebajar el contenido de metano del efluente de reformador secundario a 0,2 moles por ciento.

279922

22



EJEMPLO VI

Puede emplearse el sistema representado en la Figura 2 para preparar un gas de síntesis a una presión de unos 49,21 kg./cm². Se usa una relación vapor-carbono de 6,5, aproximadamente, en tubos 16 del reformador primario 11. El efluente parcialmente reformado contenido en la tubería 17 está a unos 49,21 kg./cm² y unos 761^o C. y contiene aproximadamente 13,5 moles por ciento de metano residual sobre base seca. El aire que hay en la tubería 25 se precalienta a unos 761^o C. a unos 49,21 kg./cm² por paso a través de un serpentín de caldeo en una sección de convección del horno 11 y a través de tubos 20 en la sección radiante del horno 11; Se obtiene un producto reformado en la tubería 26 que contiene metano residual de aproximadamente 0,95 moles por ciento sobre base seca, a unos 48,4 kg./cm² y unos 649^o C. (rebajada desde unos 882^o C. por el apagado directo a través de la tubería 24).

Pueden usarse presiones todavía mayores empleando los principios del precalentamiento ilustrados específicamente en las Figuras 2 y 3, aunque, a presiones por encima de unos 49,21 kg./cm², será conveniente, en general, usar aire enriquecido con pequeñas cantidades de oxígeno, en vez de aire corriente, en el reformador secundario 19, para obtener niveles de metano residual comparables con los descritos en los ejemplos anteriores.

El tratamiento posterior del producto reformado dependerá del uso a que se piense destinar el producto. Por ejemplo, en el caso de que se emplee para la síntesis de amoníaco, es preciso eliminar los óxidos de carbono. Esto puede lograrse por una o más fases de conversión de desplazamiento seguida de absorción selectiva de dióxido de carbono en un disolvente adecua-

278922



5 do, tal como monoetanolamina. Las cantidades residuales de monóxido de carbono pueden separarse por metanación, es decir, conversión catalítica de monóxido de carbono con hidrógeno para dar metano y agua, o por absorción en un disolvente adecuado, tal como acetato de cobre y amonio.

10 Se sobreentenderá que al poner en práctica el procedimiento descrito, se necesitan varias válvulas, bombas, compresores, controles y equipo auxiliar análogo. Para mayor sencillez, se han omitido tales elementos en el dibujo y en la descripción, puesto que los expertos en esta técnica conocen cuándo se han de necesitar, cual es su situación y la forma en que han de emplearse.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 14 de Septiembre de 1.961, bajo el número 138.051, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley de Propiedad Industrial.

20 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para la producción de una mezcla gaseosa rica en hidrógeno bajo una presión superatmosférica, que comprende poner en contacto un hidrocarburo con vapor de agua en una primera zona de reformación mantenida en condiciones de reformación adecuadas, que incluyen presión superatmosférica, para reformar parcialmente dicho hidrocarburo y poner

30

279922



5 en contacto el efluente de dicha primera zona de reformación con vapor de agua y un gas que contiene oxígeno en una segunda zona de reformación mantenida en condiciones de reformación adecuadas, que incluyen presión superatmosférica, para producir dicha mezcla rica en hidrógeno; estando precalentada por lo menos una de las corrientes reaccionantes suministradas a dicha segunda zona de reformación.

10 2.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual el gas que contiene oxígeno y que es alimentado a la segunda zona de reformación contiene también nitrógeno, con lo cual la mezcla gaseosa resultante es particularmente útil como gas para la síntesis de amoníaco.

15 3.- Un procedimiento según el punto 2, en el cual el gas que contiene oxígeno y nitrógeno suministrado a dicha segunda zona de reformación está precalentado a una temperatura de unos 425 a unos 815 °C.

20 4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la primera zona de reformación es calentada indirectamente y la reacción llevada a cabo en la segunda zona de reformación es sustancialmente adiabática, llevándose a cabo la reacción en ambas zonas citadas en presencia de un catalizador de reformación.

25 5.- Un procedimiento según el punto 4, en el cual un hidrocarburo vaporizado es puesto en contacto con vapor de agua en presencia del catalizador de reformación en la primera zona de reformación, mientras se quema un combustible para dar el calor indirecto, siendo puesto en contacto el efluente de dicha primera zona de reformación con vapor de agua y con el gas oxigenado en presencia del catalizador de reformación en la segunda zona de reformación, siendo precalentada por lo menos una de las

30

279922



22 NO

corrientes reaccionantes suministradas a dicha segunda zona de re-
formación, haciendo pasar dicha corriente reaccionante a tra-
ves de una sección de precalentamiento de dicha primera zona de
reformación tambien indirectamente calentada por la combustion
5 de dicho combustible.

6.- Un procedimiento segun los puntos 4 o 5, en el
cual los catalizadores de reformatión de las zonas de reforma-
cion primera y segunda contienen niquel cada uno.

7.- Un procedimiento segun cualquiera de los puntos
10 anteriores, en el cual las condiciones en la primera zona de
reformatión incluyen una presión de unos 14 a unos 49 kg./cm²
una temperatura de salida de unos 705º a unos 871º, y un tiem-
po de permanencia de unos 0,5 a unos 10 segundos, suministran-
dose suficiente vapor de agua a dicha primera zona de reforma-
15 ción para dar una concentración de metano residual en el efluen-
te de la misma de aproximadamente 5 a aproximadamente 16 moles
por ciento sobre base seca incluyendo una relación de vapor a
carbono de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 7,5, siendo
puesto en contacto el efluente de dicha primera zona de refor-
20 mación con aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,6 moles de
vapor de agua por mol de gas seco y aproximadamente 0,25 a apro-
ximadamente 0,75 moles de aire por mol de gas seco en la segun-
da zona de reformatión, incluyendo las condiciones en ella una
presión de unos 13,3 kg./cm² a unos 46,9 kg./cm²., una tempera-
25 tura de salida de unos 871º C. a unos 984º C y un tiempo de per-
manencia mayor de unos 0,5 segundos y suficiente para dar un
producto de reacción que tiene una concentración de metano re-
sidual menor de unos 2 moles por ciento sobre base seca.

8.- Un procedimiento segun el punto 7, en el cual las
30 condiciones en la primera zona de reformatión incluyen una pre-

279922

22



5 sión de aproximadamente 21 a aproximadamente 35 kg./cm², una
temperatura de salida de aproximadamente 733 a unos 815°C. y
un tiempo de permanencia de aproximadamente 1,5 a aproximada-
mente 5 segundos, teniendo su efluente una relación de vapor
de agua a carbono de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5,
y condiciones en la segunda zona de reformación que incluyen
una presión de aproximadamente 21 a aproximadamente 35 kg./cm²
una temperatura de salida de aproximadamente 905 a unos 960°C
y un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 a aproximada-
10 mente 10 segundos y suficiente para dar dicho producto de reac-
ción que tiene una concentración en metano residual de menos
de aproximadamente un mol por ciento sobre base seca.

9.- Un procedimiento para la producción de una mez-
cla gaseosa rica en hidrógeno.

Tal y como se ha descrito en la presente Memoria,
representado en el adjunto dibujo, y para los fines que se han
especificado.

Esta memoria consta de veintiocho hojas, escritas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

22 NOV. 1962

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Fianza



279922

FIG. 1

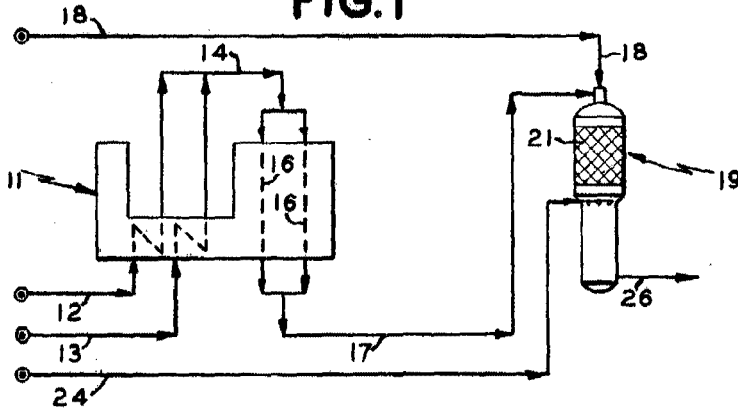


FIG. 2

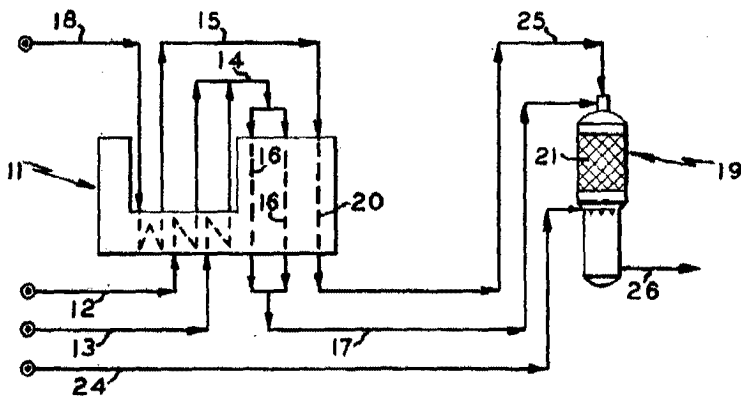
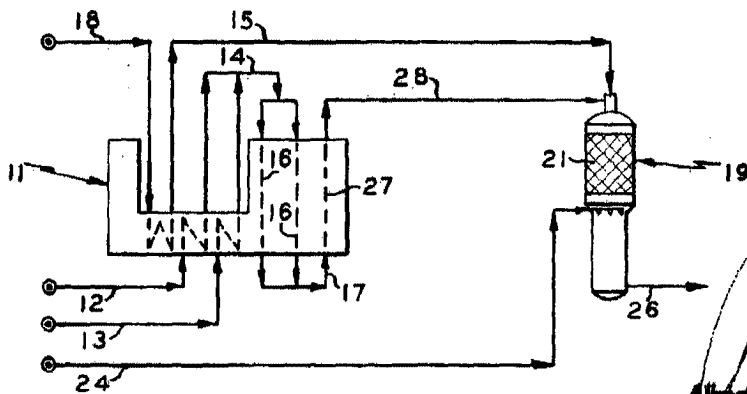


FIG. 3



Alberto de Elizabur
Por Padrón