

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 987**

51 Int. Cl.:

**B01J 8/02** (2006.01)

**B01J 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07705384 .1**

96 Fecha de presentación: **05.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1993719**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **SEPARACIÓN DE OXÍGENO.**

30 Prioridad:  
**16.03.2006 GB 0605232**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.02.2012**

73 Titular/es:  
**Johnson Matthey PLC**  
**5th Floor 25 Farringdon Street**  
**London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:  
**CARNELL, Peter John Herbert;**  
**FOWLES, Martin;**  
**HADDEN, Raymond Anthony y**  
**ELLIS, Suzanne Rose**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 373 987 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

## Separación de oxígeno

Esta invención se refiere a un procedimiento para separar oxígeno libre a partir de hidrocarburos gaseosos.

5 Los hidrocarburos gaseosos tales como gas natural, LPG o LNG pueden contener pequeñas cantidades de oxígeno libre, es decir gas O<sub>2</sub>. El oxígeno libre se puede introducir de manera inadvertida, mediante el uso de un hidrocarburo gaseoso como un gas del rectificador o mediante mezcla con aire. Por ejemplo, el gas natural puede contener oxígeno libre como resultado de una pobre purga después del mantenimiento, fuga de aire al interior de las bombas del rectificador, uso de gas natural como gas del rectificador para secadores de gas, uso de gas natural como gas del rectificador para la inyección de agua y aquel procedente del aire disuelto en fluidos inyectados en el pozo de perforación. La cantidad de oxígeno libre en el gas natural recuperado a partir de estos procedimientos puede ser del orden de 70 a 100 ppm (vol). Alternativamente, se puede introducir oxígeno libre en LPG o LNG mediante procedimientos de mezcla con aire para reducir el valor calorífico en el así llamado "balance o equilibrio de aire". De este modo, la cantidad de oxígeno libre introducido en LPG o LNG puede ser tan elevada como de 0,5% en volumen.

15 La presencia de oxígeno libre es potencialmente peligrosa, si bien el principal problema en el procesado de hidrocarburos gaseosos que contienen oxígeno libre se encuentra en la corrosión de la instalación de procesado, que da lugar a costosas operaciones de sustitución y mantenimiento. Por tanto, es deseable limitar el contenido en oxígeno libre a unas cuantas ppm o menos.

20 En US 2004/159584 se describe el uso de un generador de gas de reformado rico en hidrógeno, tal como un mini-CPO (oxidador parcial catalítico) para proporcionar un gas de reformado que contiene hidrógeno a un desulfurador de hidrógeno que proporciona gas de reformado desulfurado a un reformador principal (tal como un CPO) que, después del procesado en un reactor de desplazamiento agua-gas y un oxidador CO preferencial, produce reformado conteniendo hidrógeno en una línea para utilizarse, por ejemplo, como combustible para una planta energética de pilas de combustible.

25 La US 5446232 describe un método y aparato para separar oxígeno a partir de gas de hidrógeno, hidrocarburo o hidrocarburo halogenado que contiene alrededor de 0,01 a 10 moles % de oxígeno, mediante el contacto del gas con un catalizador Hopcalite a una temperatura de alrededor de 100 a 300° C.

30 La EP 0516401 describe un procedimiento para producir un producto de gas inerte sustancialmente libre de oxígeno, tal como argón, que comprende introducir hidrógeno en una corriente de gas argón en bruto comprimido que contiene oxígeno para la reacción con la impureza de oxígeno para formar vapor de agua. La corriente de argón pasa a través de un reactor catalítico en donde la impureza de oxígeno reacciona a temperatura elevada con hidrógeno para formar vapor de agua. La corriente de gas resultante se enfría y se pasa a un adsorbente eficaz para separar vapor de agua de la misma. La EP 0145262 describe un método para desoxigenar agua para su uso en sistemas generadores de vapor de agua, que comprende añadir hidrógeno a una corriente de agua y mezclarlo íntimamente con la misma, presurizar la corriente a una presión 60-150 psig, y poner en contacto la corriente a presión con un lecho de catalizador de paladio o platino dispersado en un soporte sólido. El hidrógeno reacciona con el oxígeno disuelto en presencia del catalizador a temperatura ambiente, para producir una corriente de agua desoxigenada que contiene menos de 10 ppb de oxígeno.

40 La GB 944207 describe catalizadores que contienen Ni, o Co y Cu sobre un soporte poroso junto con un óxido de torio y/o uranio para su uso en un procedimiento para separar oxígeno a partir de una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y oxígeno en una relación en volumen de 2 o más.

La combustión directa del oxígeno libre por calentamiento del hidrocarburo gaseoso sobre un catalizador de combustión requiere temperaturas de 300° C o más y no resulta práctico calentar grandes volúmenes de gas a esta temperatura y luego enfriarlo para su posterior uso.

45 La entidad solicitante ha desarrollado un procedimiento que resuelve estos problemas.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para reducir oxígeno libre en una corriente hidrocarbonada gaseosa, que comprende las etapas de:

(i) formar una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno procedente de un hidrocarburo,

(ii) mezclar la mezcla gaseosa con una corriente hidrocarbonada gaseosa que contiene oxígeno libre, y

(iii) pasar la mezcla gaseosa hidrocarbonada resultante sobre un catalizador de conversión a base de metal de transición del Grupo 8 soportado, el cual convierte al menos una porción del oxígeno libre presente en el hidrocarburo gaseoso a vapor de agua,

5 en donde la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno se forma a partir de una porción del hidrocarburo que contiene oxígeno libre.

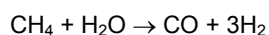
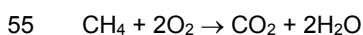
La mezcla gaseosa que contiene hidrógeno se puede formar por deshidrogenación catalítica (cDH) de alcanos C<sub>2</sub>+ sobre catalizadores de metales oxidicos o preciosos. Por "alcanos C<sub>2</sub>+" se quiere dar a entender alcanos de fórmula C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub> en donde n ≥ 2, preferentemente uno o más de etano, propano, butano, pentano y hexano. Los principales tipos de catalizadores de deshidrogenación de alcanos son metales del Grupo 8, en particular platino/estaño  
10 soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o alúmina, óxido de cromo sobre alúmina o zirconia y galio bien como un óxido soportado o bien presente en zeolitas. Las parafinas ligeras son mejor deshidrogenadas empleando Pt/Sn promovido sobre alúmina y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre alúmina a temperaturas por encima de 500° C, con preferencia por encima de 600° C. Las parafinas de cadena larga son mejor deshidrogenadas empleando Pt/Sn promovido sobre alúmina a temperaturas entre 400 y 500° C. Aunque resulta eficaz para formar hidrógeno a partir de hidrocarburos, con el fin de  
15 mantener la actividad, puede ser necesario una regeneración periódica del catalizador con aire para separar depósitos de carbón (coque) por combustión.

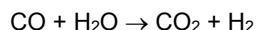
La mezcla gaseosa que contiene hidrógeno puede comprender uno o más gases que son inertes sobre el catalizador de conversión, tal como nitrógeno, o puede comprender un gas que es reactivo sobre el catalizador, es decir, un gas que puede reaccionar con el oxígeno libre y separarlo así de la corriente hidrocarbonada. Con  
20 preferencia, el gas que contiene hidrógeno comprende además monóxido de carbono.

Por ejemplo, se puede formar una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y monóxido de carbono mediante combustión parcial de un hidrocarburo. La combustión parcial de un hidrocarburo con un gas que contiene oxígeno, tal como aire, oxígeno o aire enriquecido en oxígeno, produce una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y  
25 monóxido de carbono, así como otros gases tales como hidrocarburos C<sub>2</sub>+ sin reaccionar, metano, dióxido de carbono y nitrógeno. La combustión parcial, también conocida como oxidación parcial, se puede llevar a cabo empleando cualquier procedimiento de oxidación parcial conocido. La combustión parcial de un hidrocarburo puede ser efectuada mediante combustión a la llama en un quemador empleando un gas que contiene oxígeno en ausencia de un catalizador de combustión, mediante la así llamada oxidación parcial no catalítica (POx), o preferentemente se puede llevar a cabo a temperaturas más bajas en presencia de un catalizador de oxidación  
30 parcial mediante la así llamada oxidación parcial catalítica (cPOx). En la cPOx, el catalizador es con preferencia un catalizador de Rh, Ni, Pd o Pt soportado que tiene <20% en peso de metal o combinaciones de aleaciones de estos metales, sobre un soporte inerte tal como sílice, alúmina, titanía o zirconia.

Alternativamente, se puede formar una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y monóxido de carbono mediante reformado autotérmico (ATR) que comprende oxidar un hidrocarburo, normalmente un hidrocarburo gaseoso, con un  
35 gas que contiene oxígeno en presencia de vapor de agua, y reformado con vapor de agua, conteniendo la mezcla gaseosa resultante hidrocarburos sin reaccionar, sobre un catalizador de reformado con vapor de agua, para producir una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y óxido de carbono (monóxido de carbono y dióxido de carbono). Por tanto, en el reformado autotérmico, se añade vapor de agua con el gas que contiene hidrocarburo y/u oxígeno. La etapa de oxidación, que puede ser realizada catalíticamente, es exotérmica y genera el calor requerido  
40 por las reacciones endotérmicas de reformado con vapor de agua. Se prefieren los catalizadores de oxidación a base de metales preciosos. Catalizadores empleados en el reformado del hidrocarburo pueden incluir uno o más de Ni, Pt, Pd, Ru, Rh e Ir soportados a niveles de hasta 10% en peso sobre soportes oxidicos tales como sílice, alúmina, titanía, zirconia, ceria, magnesita u otros óxidos refractarios adecuados, que pueden estar en forma de pellets, extruidos, material cerámico celular y/o monolito metálico (alveolar) o espuma cerámica u otras estructuras  
45 de soporte que ofrecen resistencia mecánica y baja caída de presión. En una modalidad preferida, las reacciones de oxidación y de reformado con vapor de agua son catalizadas, más preferentemente sobre la misma composición catalítica, de manera que un solo catalizador proporciona ambas funciones. Dichos catalizadores se describen en WO 99/48805 e incluyen Rh o Pt/Rh sobre soportes refractarios que comprenden Ce y/o mezclas que contienen Ce/Zr. El procedimiento puede ser efectuado a temperaturas de entrada del orden de 250-550° C y temperaturas de salida del orden de 600-800° C, dependiendo de la cantidad de precalentamiento y de la relación O<sub>2</sub>:C:H<sub>2</sub>O, y a presiones de hasta generalmente 3 bares absolutos aproximadamente.  
50

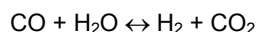
Así como las reacciones de combustión y de reformado con vapor de agua, la reacción de desplazamiento agua-gas tiene lugar sobre el catalizador de reformado. Así, las reacciones que tienen lugar en un reformador autotérmico, en donde el hidrocarburo comprende metano, incluyen:





5 Sin embargo, el reformado autotérmico requiere una aportación de agua para la generación de vapor de agua, lo cual puede no ser práctico en, por ejemplo, instalaciones en alta mar. En tales casos, puede preferirse la formación de hidrógeno mediante cDH, POx o cPOx. Alternativamente, se puede emplear un sistema de reciclo de agua en donde el vapor de agua sin reaccionar se condensa a partir del gas que contiene hidrógeno y se recicla a la etapa de reformado. Mientras que pueda formarse una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y monóxido de carbono mediante solo reformado con vapor de agua, esto no es preferible.

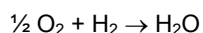
10 Si se desea, la mezcla gaseosa reformada que contiene hidrógeno, vapor de agua y óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) puede ser enfriada y pasada sobre un catalizador de desplazamiento agua-gas que reacciona monóxido de carbono con vapor de agua para incrementar el contenido en hidrógeno de la mezcla gaseosa de acuerdo con la siguiente ecuación:



15 El catalizador de desplazamiento agua-gas puede estar basado en metal, basado en hierro o basado en cobre. Por ejemplo, a temperaturas del orden de 200-250° C se puede emplear un catalizador de desplazamiento a baja temperatura de cobre-zinc sobre alúmina que contiene 25-35% en peso de CuO, 30-60% en peso de ZnO y 5-40% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alternativamente, el catalizador de desplazamiento agua-gas puede ser Pt sobre ceria o titania. Cuando se desee utilizar un gas que contiene monóxido de carbono sobre el catalizador de conversión, puede omitirse entonces la etapa de desplazamiento agua-gas.

20 Si la formación de hidrógeno es mediante ATR, POx o cPOx, con o sin la reacción de desplazamiento agua-gas, puede ser deseable enfriar la mezcla gaseosa resultante antes de ponerla en contacto con el hidrocarburo que contiene oxígeno libre. Con preferencia, la temperatura de la mezcla gaseosa es ≤ 300° C, más preferentemente ≤ 200° C, con suma preferencia ≤ 150° C cuando se combina con el hidrocarburo que contiene oxígeno libre. El enfriamiento de la mezcla gaseosa se puede efectuar empleando tecnología de intercambiador de calor ya conocida. Por ejemplo, la mezcla gaseosa puede ser enfriada empleando agua a presión en la generación de vapor de agua a presión elevada y media.

25 El gas que contiene hidrógeno formado a partir del hidrocarburo se combina con el hidrocarburo que contiene oxígeno libre y la mezcla gaseosa resultante se pasa sobre el catalizador de conversión con el fin de reaccionar el hidrógeno con el oxígeno libre para producir vapor de agua. Alternativa o adicionalmente, el catalizador de conversión puede convertir el oxígeno libre a dióxido de carbono por reacción con cualquier monóxido de carbono presente en la corriente gaseosa mezclada. Estas reacciones pueden proceder de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



30 El catalizador de conversión puede ser cualquiera que muestre exhibir actividad para la oxidación de hidrógeno y/o monóxido de carbono a bajas temperaturas, y es un catalizador de metal de transición del Grupo 8 soportado. Por ejemplo, el catalizador puede comprender uno o más de Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ir o Ru sobre un soporte oxidico tal como ceria, magnesia, alúmina, titania, zirconia o sílice. También puede estar presente Au. Igualmente, se pueden emplear soportes de sulfuros metálicos. Con preferencia, el catalizador comprende Au, PtSn, PtFe, PtCo, Pt, Pd, Co o Ni sobre alúmina, por ejemplo ≤ 5% en peso de Pt sobre alúmina. El catalizador de conversión puede estar en forma de una malla tejida, no tejida o de punto, en forma de partículas tales como pellets o extruidos, en forma de una espuma, monolito o revestimiento sobre un soporte inerte. La conversión del oxígeno libre se efectúa preferentemente a ≤ 300° C, más preferentemente ≤ 200° C, con suma preferencia ≤ 150° C, con una temperatura del gas de entrada preferentemente < 100° C, más preferentemente < 50° C. El hidrocarburo usado para formar la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno se puede obtener a partir de diversas fuentes, por ejemplo, gas natural u operaciones de refinería de petróleo crudo. En la presente invención, el hidrocarburo empleado como fuente de hidrógeno es una porción del hidrocarburo gaseoso que contiene oxígeno libre. Así, en un procedimiento preferido, se extrae una porción de corriente lateral de hidrocarburo gaseoso que contiene oxígeno libre, a partir, por ejemplo, de un gaseoducto, empleada para formar la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno mediante ATR, cDH, POx o cPOx y esta mezcla, opcionalmente después de una etapa de desplazamiento agua-gas, se combina con el resto del hidrocarburo que contiene oxígeno libre. El flujo de hidrocarburo de la corriente lateral al medio de formación de hidrógeno, se puede controlar por medio de una válvula impelente. El volumen de la porción de corriente lateral extraída es con preferencia bastante para generar suficiente hidrógeno y/o monóxido de carbono requeridos para reducir el contenido en oxígeno libre del hidrocarburo hasta niveles aceptables, por ejemplo hasta un nivel ≤ 5 ppm. Por tanto, la cantidad extraída es con preferencia ≤ 20%, más preferentemente ≤ 10%, con suma preferencia ≤ 5%

en volumen de la corriente gaseosa de hidrocarburo. Mediante el uso de sólo una pequeña porción del hidrocarburo que contiene oxígeno libre para generar hidrógeno y monóxido de carbono, la composición final del hidrocarburo, después de la conversión del oxígeno libre, no se altera de manera significativa y, por tanto, se puede emplear sin separación adicional de los componentes.

5 En una modalidad preferida, el hidrocarburo que contiene oxígeno libre es gas natural, es decir, una corriente de gas rico en metano que contiene cantidades menores de hidrocarburos C<sub>2</sub>+. El gas natural puede ser un gas natural "en bruto" tal como se recupera de fuentes subterráneas, incluyendo gas asociado recuperado con petróleo crudo, o puede ser un gas natural de "proceso" que ha sido utilizado en un proceso, tal como un gas de separación. También se pueden emplear gases naturales licuados (NGLs).

10 Si se desea, se pueden proporcionar absorbedores de azufre y opcionalmente de mercurio o arsénico, por ejemplo, aguas arriba de la etapa de generación de hidrógeno, para separar venenos del hidrocarburo usado para formar el gas que contiene hidrógeno y proteger así a cualesquiera catalizadores allí empleados frente a un envenenamiento. Absorbedores de azufre adecuados incluyen composiciones de óxido de zinc, con preferencia composiciones de óxido de zinc que contienen cobre, mientras que el mercurio y el arsénico son absorbidos de forma útil sobre sulfuros metálicos tal como sulfuro de cobre. Absorbentes de azufre y mercurio particularmente adecuados se describen en EP0243052 y EP 0480603. Además, también se puede realizar una hidrodesulfuración aguas arriba de cualesquiera adsorbentes, empleando catalizadores conocidos de Ni o Co, para convertir compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno, mercurio y arsénico a materiales más fácilmente separables tales como H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, Hg y AsH<sub>3</sub>.

15 Aunque la separación de azufre aguas arriba puede ser deseable para proteger los catalizadores aguas abajo, en los casos en donde se emplea un catalizador de reformado a base de metal precioso aguas arriba de un catalizador de desplazamiento agua-gas, puede ser conveniente, adicional o alternativamente, incluir un absorbente de azufre entre el catalizador de reformado y el catalizador de desplazamiento agua-gas.

Igualmente, puede ser deseable incluir dicha etapa de desulfuración aguas arriba del catalizador de conversión.

20 Una porción del gas que contiene hidrógeno puede, si se desea, someterse a una etapa de separación de hidrógeno, por ejemplo empleando una tecnología de membrana adecuada, y el hidrógeno recuperado enviado aguas arriba, por ejemplo para fines de hidrodesulfuración.

Según un procedimiento particularmente preferido, se extrae una corriente lateral de gas natural y se emplea para generar la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno.

25 El aparato utilizado para el procedimiento de la presente invención puede ser convenientemente compacto, en particular cuando se vea afectada la combustión parcial de la corriente lateral.

30 En consecuencia, la invención proporciona además un aparato para reducir el contenido en oxígeno libre de un hidrocarburo gaseoso, que comprende un recipiente de conversión que tiene medios de entrada de hidrocarburo gaseoso, medios de salida de gas producto, un catalizador de conversión a base de metal de transición del Grupo 8 soportado dispuesto dentro de dicho recipiente entre dichos medios de entrada y salida, y medios de formación de hidrógeno conectados operativamente a dicho recipiente de conversión y que proporcionan un gas conteniendo hidrógeno a dicho recipiente, de manera que el hidrocarburo gaseoso se mezcla con dicho gas que contiene hidrógeno y se pasa sobre dicho catalizador, en donde los medios de formación de hidrógeno están conectados operativamente a la corriente gaseosa de hidrocarburo que contiene oxígeno libre, de manera que los medios de formación de hidrógeno son alimentados con una porción de corriente lateral del hidrocarburo gaseoso que contiene oxígeno libre.

Los medios de formación de hidrógeno pueden comprender un recipiente de deshidrogenación catalítica que tiene medios de entrada de alcanos C<sub>2</sub>+, medios de salida de gas producto y que contiene un catalizador de deshidrogenación dispuesto entre dichos medios de entrada y de salida.

35 Alternativamente, los medios de formación de hidrógeno pueden comprender un reformador autotérmico que tiene medios de entrada de hidrocarburo y vapor de agua, un medio de entrada de gas conteniendo oxígeno, medios de salida de gas producto y, dispuesto entre los medios de entrada y salida, un catalizador de oxidación parcial y un catalizador de reformado con vapor de agua.

40 Con preferencia, los medios de formación de hidrógeno comprenden un recipiente de combustión parcial, que tiene medios de entrada de gas conteniendo hidrocarburo y oxígeno, medios de salida de gas producto y conteniendo opcionalmente un catalizador de oxidación parcial entre dichos medios de entrada y de salida.

Según una modalidad, un recipiente de desplazamiento agua-gas que contiene un catalizador de desplazamiento agua-gas está conectado operativamente entre el recipiente de combustión parcial o recipiente de reformado

autotérmico y el recipiente de conversión, de manera que la corriente de producto gaseoso procedente del recipiente de combustión parcial o recipiente de reformado autotérmico puede ser enriquecida con hidrógeno antes de mezclarse con la corriente gaseosa de hidrocarburo que contiene oxígeno libre y pasarse sobre el catalizador de conversión.

- 5 Se pueden proporcionar medios de intercambiador de calor adecuados para enfriar la corriente de producto gaseoso procedente de los medios de formación de hidrógeno, para prevenir la descomposición del hidrocarburo gaseoso que contiene oxígeno libre, y también para prevenir daños en el catalizador de desplazamiento agua-gas, si está presente.

10 Es deseable que cualquier aparato empleado para generar hidrógeno sea compacto con el fin de facilitar la instalación tanto en alta mar como en tierra. En particular, las etapas de reformado y de desplazamiento se pueden combinar en un aparato compacto generador de hidrógeno, en donde un hidrocarburo y oxígeno se combinan sobre un catalizador de oxidación parcial a base de metal precioso, el cual también puede funcionar como catalizador para las reacciones de reformado con vapor de agua, y la mezcla gaseosa reformada resultante puede ser enfriada y pasada sobre un catalizador adecuado para el desplazamiento agua-gas. El enfriamiento de la mezcla gaseosa reformada se puede efectuar empleando medios de intercambio de calor, tales como serpentinas, placas o tubos de enfriamiento, o mediante inyección directa de agua. Por tanto, en una modalidad preferida, el aparato de generación de hidrógeno comprende un recipiente en el cual está dispuesto un catalizador de reformado a base de metal precioso soportado y un catalizador separado de desplazamiento agua-gas soportado con tubos o placas de intercambio de calor entre los catalizadores. El hidrógeno es alimentado, con un gas que contiene oxígeno y con vapor de agua, al catalizador de reformado en donde tienen lugar las reacciones de oxidación y de reformado con vapor de agua. La mezcla gaseosa reformada resultante que contiene hidrógeno, óxidos de carbono, vapor de agua y una pequeña cantidad de hidrocarburo sin reaccionar, se enfría entonces por los serpentines o placas de intercambio de calor y se pasa sobre el catalizador de desplazamiento agua-gas, para incrementar el contenido en hidrógeno del gas que contiene hidrógeno. Es preferible el uso de un aparato de generación de hidrógeno que comprende ambos catalizadores de reformado y desplazamiento ya que es muy compacto y, por tanto, puede instalarse fácilmente en equipos en alta mar así como en tierra, tales como plataformas de producción de petróleo. La entidad solicitante ha comprobado que el aparato de reformado diseñado para la generación de hidrógeno en pilas de combustible resulta particularmente adecuado en la presente invención debido a su tamaño relativamente pequeño. Un aparato adecuado para el reformado autotérmico se describe en EP0262947 y Platinum Met. Rev. 2000, 44(3), 108-111, y es conocido como el reformador HotSpot™.

La invención se ilustra además con referencia a los dibujos en donde la figura 1 es un diagrama de flujos de una modalidad del procedimiento de la presente invención y la figura 2 es un diagrama de flujos de una modalidad alternativa en donde las reacciones de generación de hidrógeno y de desplazamiento tienen lugar dentro del mismo recipiente.

35 En la figura 1, un gas natural que contiene 70-100 ppm de oxígeno libre se alimenta por la línea 10 a una zona de mezcla 12 en un recipiente de conversión 14 en donde se mezcla con una corriente gaseosa que contiene hidrógeno alimentada a dicho recipiente por la línea 16. La mezcla gaseosa resultante pasa desde la zona de mezcla 12 a < 300° C a través de un lecho de catalizador de conversión a base de metal precioso soportado en partículas 18. El nivel de oxígeno libre en la corriente de producto 20 que sale del recipiente 14 se reduce a < 5 ppm. Aguas arriba del recipiente de conversión 14, una línea de corriente lateral 22 extrae una porción del gas natural que contiene oxígeno desde la línea 10. La cantidad de gas natural extraído por la línea 22 es controlada por la válvula 24 situada aguas abajo de la línea de corriente de corriente lateral 22 en la línea 10. La porción extraída ( $\leq 20\%$  vol) se alimenta por la línea 22 a un recipiente de combustión parcial 26 en donde está dispuesto un catalizador de oxidación parcial a base de metal precioso 28. Se alimenta aire por la línea 30 al recipiente de combustión 26. El oxígeno del aire 30 reacciona con la alimentación de hidrocarburo sobre el catalizador 28 para proporcionar una corriente de producto gaseoso que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, vapor de agua y dióxido de carbono. La corriente de producto gaseoso que sale del recipiente de combustión 26 se enfría en el intercambiador de calor 32 y se pasa entonces al recipiente de desplazamiento agua-gas 34 que contiene un lecho de catalizador de desplazamiento agua-gas a base de cobre 36. El contenido en hidrógeno de la corriente gaseosa parcialmente combustiónada se incrementa sobre el catalizador de desplazamiento agua-gas. La corriente gaseosa enriquecida en hidrógeno se pasa desde el recipiente 34, por vía del intercambiador de calor 38 y línea 16, a la zona de mezcla 12 en donde se mezcla con la mayor parte del gas natural que contiene oxígeno libre.

55 En la figura 2, un gas natural que contiene 70-100 ppm de oxígeno libre se alimenta por la línea 10 a una zona de mezcla 12 en un recipiente de conversión 14 en donde se mezcla con una corriente gaseosa que contiene hidrógeno alimentada a dicho recipiente por la línea 16. La mezcla gaseosa resultante pasa desde la zona de mezcla 12 a < 300° C a través de un lecho de catalizador de conversión a base de metal precioso soportado en partículas 18. El nivel de oxígeno libre en la corriente de producto 20 que sale del recipiente 14 se reduce a < 5 ppm. Aguas arriba del recipiente de conversión 14, una línea de corriente lateral 22 extrae una porción del gas natural que contiene oxígeno desde la línea 10. La cantidad de gas natural extraído por la línea 22 es controlada por la válvula 24 situada aguas abajo de la línea de corriente de corriente lateral 22 en la línea 10. La porción extraída ( $\leq 20\%$  vol) se

- 5 alimenta por la línea 22 a un recipiente de purificación 40, que contiene una composición en partículas de óxido de cobre-zinc 42 que separa sulfuro de hidrógeno de la corriente gaseosa. El gas desulfurado se precalienta entonces por medio de un intercambiador de calor (no mostrado) y se alimenta por la línea 44 a un recipiente de generación de hidrógeno 46 que contiene un catalizador de reformado catalítico a base de Rh sobre zirconia dopada con ceria 48. El gas desulfurado se mezcla con oxígeno y vapor de agua alimentado al recipiente de generación de hidrógeno 46 por la línea 50 y la mezcla se reforma autotérmicamente (se oxida y se reforma con vapor de agua) sobre el catalizador 48. El catalizador cataliza ambas reacciones de combustión y de reformado con vapor de agua. La corriente gaseosa reformada que comprende hidrógeno, vapor de agua y óxido de carbono, se enfría por medio de tubos de intercambio de calor 52 dentro del recipiente 46 aguas abajo del catalizador de reformado 48. Los gases enfriados pasan entonces a un lecho de catalizador de desplazamiento a baja temperatura 54 dispuesto dentro del recipiente 46 aguas debajo de dichos tubos de intercambio de calor 52. La mezcla gaseosa enfriada reacciona sobre el catalizador 54 para incrementar el contenido en hidrógeno de la mezcla gaseosa por la reacción de desplazamiento agua-gas. La mezcla gaseosa pasa entonces desde el recipiente de generación de hidrógeno 46 por la línea 56 a un intercambiador de calor 38 en donde se enfría.
- 10
- 15 La corriente gaseosa enfriada que contiene hidrógeno se pasa entonces desde el intercambiador de calor 38 por la línea 16 a la zona de mezcla 12 en donde se mezcla con la mayor parte del gas natural que contiene oxígeno libre.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para reducir oxígeno libre en una corriente hidrocarbonada gaseosa, que comprende las etapas de:
- 5 (i) formar una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno procedente de un hidrocarburo,
- (ii) mezclar la mezcla gaseosa con una corriente hidrocarbonada gaseosa que contiene oxígeno libre, y
- (iii) pasar la mezcla gaseosa hidrocarbonada resultante sobre un catalizador de conversión a base de metal de transición del Grupo 8 soportado, el cual convierte al menos una porción del oxígeno libre presente en el hidrocarburo gaseoso a vapor de agua,
- 10 en donde la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno se forma a partir de una porción del hidrocarburo que contiene oxígeno libre.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno se forma mediante reformado autotérmico que comprende una etapa de oxidación parcial de una mezcla de hidrocarburo/vapor de agua con un gas que contiene oxígeno, opcionalmente sobre un catalizador de oxidación, seguido por el paso de la mezcla gaseosa parcialmente oxidada directamente sobre un catalizador de reformado con vapor de agua a base de Ni o de un metal precioso.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno se forma por oxidación parcial de un hidrocarburo con un gas que contiene oxígeno.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en donde la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno se somete a una reacción de desplazamiento agua-gas sobre un catalizador de desplazamiento de agua-gas para incrementar el contenido en hidrógeno de la mezcla gaseosa.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el hidrocarburo que contiene oxígeno libre es gas natural, incluyendo gas natural que ha sido utilizado como un gas de una columna de rectificación.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la conversión de oxígeno libre se lleva a cabo a temperaturas  $\leq 300^\circ \text{C}$ .
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde se proporcionan absorbedores de azufre y opcionalmente de mercurio o arsénico aguas arriba de la etapa de formación de hidrógeno, para separar venenos del hidrocarburo empleado para formar el gas que contiene hidrógeno.
8. Aparato para reducir el contenido en oxígeno libre de un hidrocarburo gaseoso, que comprende un recipiente de conversión que tiene medios de entrada de hidrocarburo gaseoso, medios de salida de gas producto, un catalizador de conversión a base de metal de transición del Grupo 8 soportado dispuesto dentro de dicho recipiente entre dichos medios de entrada y salida, y medios de formación de hidrógeno conectados operativamente a dicho recipiente de conversión y que proporcionan un gas conteniendo hidrógeno a dicho recipiente, de manera que el hidrocarburo gaseoso se mezcla con dicho gas que contiene hidrógeno y se pasa sobre dicho catalizador, en donde los medios de formación de hidrógeno están conectados operativamente a la corriente gaseosa de hidrocarburo que contiene oxígeno libre, de manera que los medios de formación de hidrógeno son alimentados con una porción de corriente lateral del hidrocarburo gaseoso que contiene oxígeno libre.
- 30 9. Aparato según la reivindicación 8, en donde los medios de formación de hidrógeno comprenden un reformador autotérmico que tiene medios de entrada de hidrocarburo, medios de entrada de vapor de agua, un medio de entrada de gas que contiene oxígeno, medios de salida de gas producto y, dispuestos entre los medios de entrada y de salida, un medio de oxidación parcial y un catalizador de reformado con vapor de agua.
- 40 10. Aparato según la reivindicación 8, en donde los medios de formación de hidrógeno comprenden un recipiente de combustión parcial, que tiene medios de entrada de hidrocarburo y de gas conteniendo oxígeno, medios de salida de gas producto y que opcionalmente contienen un catalizador de oxidación parcial entre dichos medios de entrada y de salida.
- 45 11. Aparato según la reivindicación 9 o 10, en donde un recipiente de desplazamiento agua-gas que contiene un catalizador de desplazamiento agua-gas está conectado operativamente entre el reformador autotérmico o recipiente



de combustión parcial y el recipiente de conversión, de manera que la corriente de producto gaseoso procedente del reformador autotérmico o recipiente de combustión parcial puede ser enriquecida con hidrógeno antes de mezclarse con la corriente de hidrocarburo gaseoso que contiene oxígeno libre.

- 5 12. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde están previstos medios de intercambiador de calor para enfriar el gas que contiene hidrógeno procedente de los medios de formación de hidrógeno.

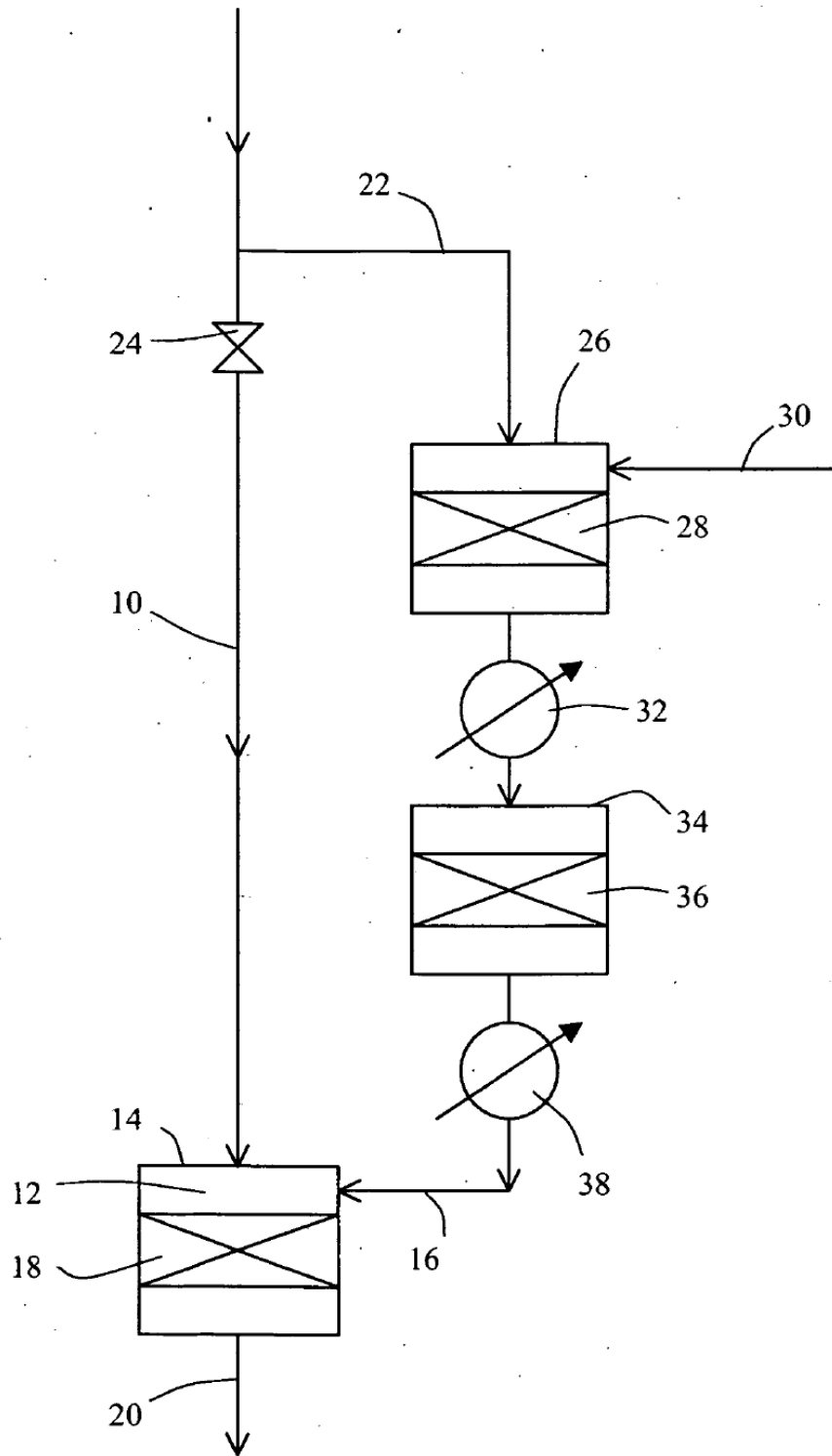


Figura 1

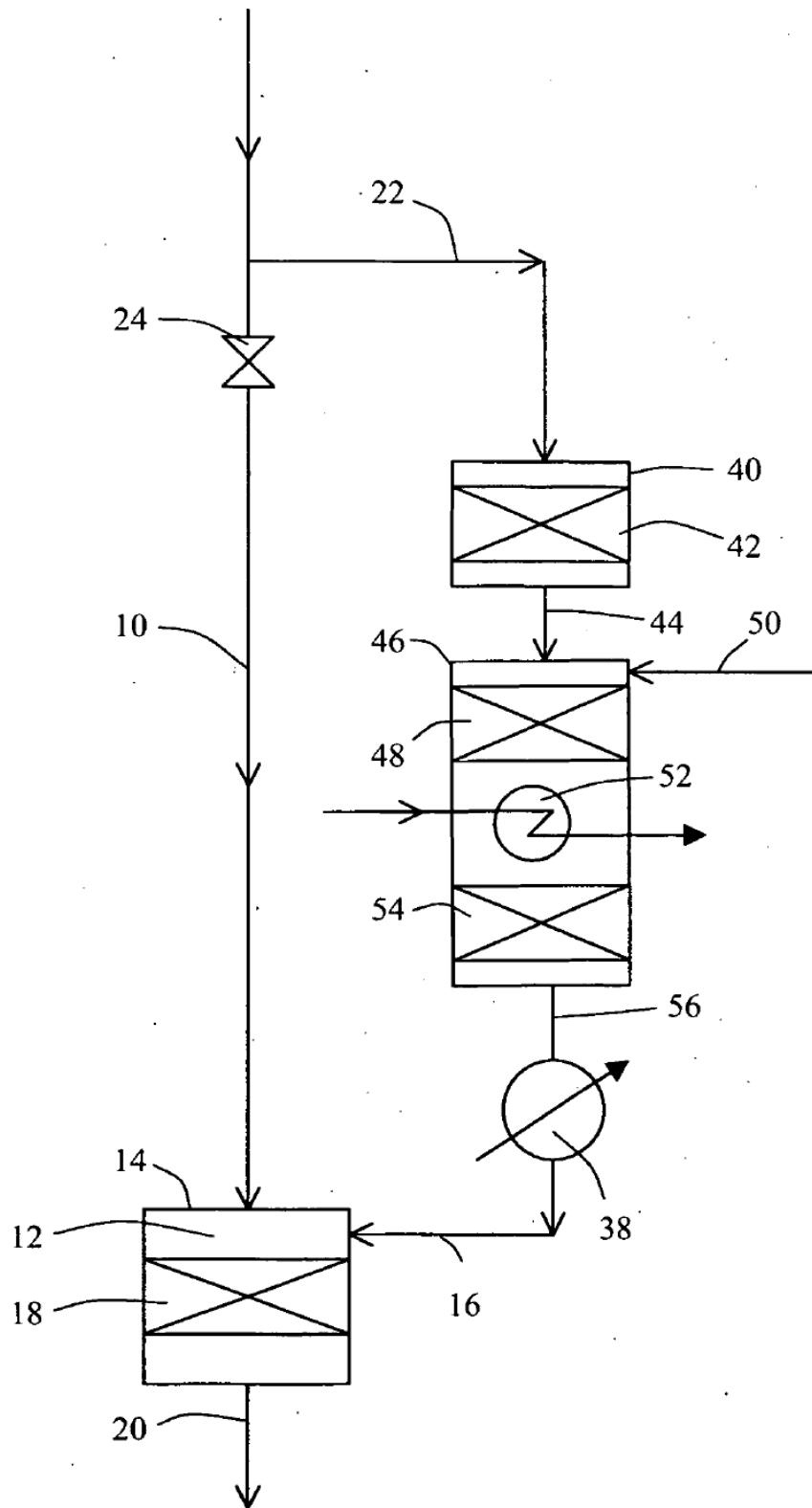


Figura 2