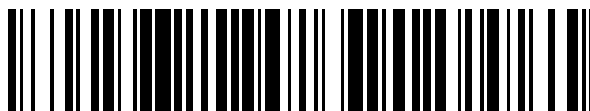


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 761**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07001017 .8**

96 Fecha de presentación: **18.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1829822**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Proceso de producción de hidrógeno con recirculación regenerativa**

30 Prioridad:
25.01.2006 US 339806

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.06.2012

73 Titular/es:
**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
7201 HAMILTON BOULEVARD
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:
**Peng, Xiang-Dong y
Nataraj, Shankar**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 383 761 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de producción de hidrógeno con recirculación regenerativa

5 **Antecedentes de la invención**

10 La producción a escala industrial de volúmenes de hidrógeno puede realizarse mediante la aplicación del proceso de reformación de metano a vapor, que implica la reformación catalítica de gas natural con vapor a temperaturas elevadas (800-900 °C). Este proceso produce un gas de síntesis bruto, que es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y el gas de síntesis bruto se hace reaccionar adicionalmente en una etapa de conversión de transferencia agua-gas catalítica para convertir el monóxido de carbono y agua en hidrógeno y dióxido de carbono adicional. El gas de síntesis transferido se purifica para dar un producto final de hidrógeno que contiene más del 99% en volumen de hidrógeno.

15 La reacción de reformación de gas natural es altamente endotérmica, requiriendo aproximadamente 45 kcal/mol de metano reformación, y la productividad del proceso de reformación de metano a vapor se limita por la tasa de transferencia de calor desde la fuente de calor externa hasta el catalizador. El catalizador está contenido típicamente en largos tubos de aleación de metal, y la aleación se selecciona para soportar elevadas temperaturas y presiones requeridas por el proceso. Una parte significativa del costo de capital del equipo de proceso de reformación de metano a vapor se relaciona con la necesidad de transferencia de calor significativa a elevadas temperaturas y presiones operativas.

20 Un proceso alternativo para la producción de hidrógeno es la oxidación parcial de metano para formar gas de síntesis, que posteriormente se transfiere si es necesario y se purifica mediante adsorción de oscilación de presión (PSA). Se sabe que la oxidación parcial es altamente exotérmica. Otro procedimiento alternativo para generar gas de síntesis para la producción de hidrógeno es la reformación autotérmica, que es esencialmente una combinación térmicamente equilibrada del proceso de reformación de metano a vapor y la oxidación parcial. Un inconveniente considerable asociado con estos procesos alternativos es que la oxidación parcial requiere un suministro de gas de oxígeno de alta pureza al sistema de reacción. Por lo tanto, el uso de estos procesos requiere la etapa adicional de separación de aire para producir el gas de oxígeno, y el proceso de separación de aire aumenta los costos de capital y de funcionamiento de la producción de hidrógeno.

25 Varios métodos cíclicos para la producción de gas de hidrógeno son conocidos en la técnica. Un método implica la hacer reaccionar óxidos metálicos con vapor y metano. La Patente de Estados Unidos N° 6.761.838 describe la producción de hidrógeno y de monóxido de carbono por la oxidación parcial y/o reformación de hidrocarburos con vapor en un proceso autotérmico. La publicación describe además el uso de un ión de oxígeno que conduce, cerámica particulada en un proceso cíclico que implica la reacción de oxígeno en la alimentación de aire con el material cerámico en una etapa (regeneración), y la reacción de alimentación de hidrocarburos y, opcionalmente, de vapor, con el material cerámico enriquecida con oxígeno producida en la primera etapa, para producir hidrógeno y monóxido de carbono (etapa de producción de hidrógeno). Los materiales cerámicos preferidos se presentan para incluir sustancias perovskitas.

30 Las investigaciones de la reacción de reformación de metano a vapor catalítica se han llevado a cabo en sistemas que contienen aceptores de dióxido de carbono para producir un producto rico en hidrógeno de mayor pureza. Por ejemplo, el uso de óxido de calcio, un aceptor de dióxido de carbono que se convierte en carbonato de calcio por quimisorción del dióxido de carbono, se describe en "The Process of Catalytic Steam-Reforming of Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Acceptor", A.R. Brun -Tsekhovoi K., Progreso de Energía de Hidrógeno VII, Actas de la 7ma Conferencia Mundial de Energía de Hidrógeno, Moscú, vol. 2, págs. 885-900 (1988). El uso de óxido de calcio como un aceptor de dióxido de carbono en la reacción de reformación de metano a vapor se describe también en "Hydrogen from Methane in a Single-Step Process," B. Balasubramanian *et al.*, Ciencia de la Ingeniería Química 54 (1999), 3543-3552. Los adsorbentes de dióxido de carbono en base a Hidrotalcita se describen en "Adsorption-enhanced Steam-Methane Reforming," Y. Ding *et al.*, Ciencia de la Ingeniería Química 55 (2000), 3929-3940.

35 La Patente de Estados Unidos N° 5.827.496 describe un procedimiento para llevar a cabo una reacción endotérmica, tal como la de reformación de hidrocarburos de petróleo, dentro de un reactor de lecho empacado con un material catalítico de combustión sin mezclar y un receptor de calor. Los materiales catalíticos se conocen como "catalizadores de transferencia de masa", e incluyen combinaciones de metal/óxidos de metal tales como níquel/óxido de níquel, plata/óxido de plata, cobre/óxido de cobre, cobalto/óxido de cobalto, tungsteno/óxido de tungsteno, manganeso/óxido de manganeso, molibdeno/óxido de molibdeno, sulfuro estroncio/ sulfato de estroncio, sulfuro de bario/sulfato de bario, y mezclas de los mismos. El receptor de calor puede incluir también un material sorbente de CO₂, que se limita esencialmente a óxido de calcio o una fuente del mismo. Esta patente, en el contexto de su proceso general descrito para la transferencia de calor por "combustión sin mezclar", describe un procedimiento para la reformación de hidrocarburos derivados del petróleo con vapor. El proceso incluye la regeneración térmica y la regeneración del sorbente de CO₂.

65

La Patente de Estados Unidos N° 6.007.699 describe también un método de "combustión sin mezclar" que utiliza una combinación de mezclas físicas de óxidos de metal, un receptor de calor y un catalizador que comprende una o más combinaciones de metal/óxidos de metal. Ejemplos del receptor calor incluyen CaCO_3 , agua hirviendo, una reacción de reformación en un sistema de combustión, un sistema catalizador que requiere regeneración, y un adsorbente o material absorbente durante la regeneración. El óxido de calcio se utiliza para eliminar el dióxido de carbono y conducir la reacción de equilibrio hacia la producción de hidrógeno. En una realización, el calor se suministra a un lecho empacquetado de un sorbente para regenerar térmicamente el sorbente.

La Patente de Estados Unidos N° 6.682.838 describe un método para convertir el combustible de hidrocarburo a gas rico en hidrógeno haciendo reaccionar la alimentación de hidrocarburos con vapor en presencia de un catalizador de reformación y un material de fijación de dióxido de carbono, eliminar el monóxido de carbono del producto de gas de hidrógeno por metanación u oxidación selectiva, y regenerar el material de fijación de dióxido de carbono calentándolo al menos a 600 °C. Los materiales adecuados de fijación de dióxido de carbono descritos incluyen óxido de calcio, hidróxido de calcio, óxido de estroncio, hidróxido de estroncio, y otros compuestos minerales que contienen elementos del Grupo II.

La Patente de Estados Unidos N° 6.767.530 de Kobayashi *et al.* describe un método para producir hidrógeno en el que el vapor y el metano se hacen reaccionar para producir gas de síntesis a partir del que se recupera el hidrógeno, y el calor empleado en el procedimiento se recupera mediante un sistema de lecho regenerativo definido.

La Solicitud de Patente de Estados Unidos con N° de Publicación 2004/0191166 de Hershkowitz *et al.* describe un método para la generación de hidrógeno de alta presión. Una corriente de gas de síntesis se produce en un reformador de oscilación de presión. El gas de síntesis se somete a un proceso de transferencia de gas de agua a alta temperatura para producir una corriente enriquecida con hidrógeno. Las realizaciones específicas del proceso incluyen la regeneración del reformador a una presión menor que la generación del gas de síntesis.

La Patente de Estados Unidos N° 6.506.510 de Sioui *et al.*, describe un sistema integrado para la co-producción de calor y electricidad para residencias y edificios comerciales en base al craqueo de hidrocarburos para generar hidrógeno para una celda de combustible. La reacción de craqueo está conectada con un ciclo de regeneración de aire o vapor para reactivar el catalizador de craqueo para su uso posterior. Esta regeneración puede proporcionar una valiosa fuente de calor o combustible para hornos en el sistema.

El documento EP 0 737 648 A2 describe un procedimiento para operar una reacción de equilibrio controlada en un sistema que utiliza una pluralidad de reactores operados en una predeterminada secuencia de tiempo, proceso que comprende las siguientes etapas realizado en un ciclo dentro de cada reactor: (a) hacer reaccionar la materia prima a una primera presión en un primer reactor que contiene una mezcla de un adsorbente y un catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de equilibrio controlada bajo condiciones de reacción suficientes para convertir la materia prima en un producto más adsorbible que se absorbe selectivamente por el adsorbente y un producto menos adsorbible y retirar una corriente que está enriquecida en el producto menos adsorbible y empobrecida en el producto más adsorbible, así como materia prima sin reaccionar, (b) despresurizar a contracorriente el primer reactor a una segunda presión mediante la retirada de una mezcla que comprende materia prima sin reaccionar, una porción del producto menos adsorbible y una porción del producto más adsorbible, (c) purgar a contracorriente el primer reactor a la segunda presión con un fluido de purga débilmente adsorbente con respecto al adsorbente para desorber el producto más adsorbible del adsorbente y retirar una mezcla que comprende la materia prima sin reaccionar, una porción del producto más adsorbible y una porción del producto menos adsorbible, (d) purgar a contracorriente el primer reactor a la segunda presión con el producto menos adsorbible para desorber el fluido de purga débilmente adsorbente y retirar una mezcla que comprende el fluido de purga débilmente adsorbente, una porción del producto más adsorbible y una porción del producto menos adsorbible, y (e) presurizar a contracorriente el primer reactor de la segunda presión a la primera presión con el producto menos adsorbible antes de comenzar otro ciclo de proceso dentro del primer reactor (reivindicación 1).

El artículo " Parametric Study of a Pressure Swing Adsorption Process" de W.E. Waldron y S. Sircar (Adsorción 6, 179-188, 2000, Kluwer Academic Publishers, Fabricado en los Países Bajos) describe un proceso de adsorción de oscilación de presión (PSA) para la producción de hidrógeno en el que una parte del H_2 vacío y co-adsorbido se recupera y se utiliza como gas de purga durante la etapa de desorción.

El documento US 4.578.089 describe un método para recuperar, en un proceso de oscilación de presión de adsorción, al menos un componente de gas producto relativamente adsorbible altamente para un gas bruto que contiene dicho componente de gas producto en mezcla con al menos un componente del gas menos adsorbible en un ciclo en el que: (a) en una fase de adsorción en un adsorbente de oscilación de presión, dicho gas en bruto se hace pasar a través de un lecho adsorbente a una presión de adsorción en una primera dirección de flujo de gas para adsorber dicho componente de gas producto altamente adsorbible en dicho lecho y pasar un gas residual que contiene dicho componente menos adsorbible, la fase de adsorción de la etapa (a) que se termina antes de avance de dicho componente de gas producto altamente adsorbible a través de dicho lecho, (b) dicho lecho se lava en una fase de lavado con un gas de lavado de tal modo que al menos hacia el final de dicha fase de lavado dicho gas de lavado tiene una concentración de dicho componente de gas producto altamente adsorbible sustancialmente igual a

la de un gas producto, (c) después de lo que la presión se reduce en dicha unidad de adsorción en un gas de desorción para desorber dicho componente de gas producto altamente adsorbible de dicha unidad de adsorción para producir dicho gas producto que contiene dicho componente de gas producto altamente adsorbible, retirándose dicho gas producto de dicha unidad de adsorción, y una porción de dicho gas producto se alimenta como un gas de lavado para su uso en una práctica posterior de la etapa (b);

y (d) la presión en la unidad de adsorción desorbida en la etapa (c) se reconstruye posteriormente a dicha presión de adsorción, mejora que comprende: (e) intermitentemente entre el final de dicha fase de adsorción y antes del inicio de dicha fase de desorción en el ciclo de dicha unidad de adsorción, arrastrar un flujo de gas parcial de dicha unidad de adsorción en la misma dirección que el flujo de gas a su través durante un período inmediatamente antes del ciclo para reducir la presión en dicha unidad de adsorción, y (f) reutilizar dicho flujo de gas parcial en dicho proceso de adsorción de oscilación de presión (reivindicación 1).

Como se ha descrito anteriormente, muchos procesos cíclicos practicados o propuestos para la producción comercial de gas de hidrógeno y/o gas de síntesis incluyen un etapa de producción de hidrógeno en la que el material en el recipiente de reacción de hidrógeno se degrada y una etapa de regeneración en la que se regenera el material para una etapa posterior de producción de hidrógeno.

Sería deseable mejorar la eficiencia térmica de los procesos de producción de hidrógeno que tienen una etapa de regeneración. El gas efluente de regeneración de un reactor en una pluralidad de reactores en el proceso de la técnica anterior se alimenta a cualquiera de un sistema de recuperación de calor o una turbina de gas para recuperar su energía. Mientras que una porción importante de la energía en esta corriente de gas se recupera de esta manera, existe todavía una porción significativa de la energía que se pierde como calor de bajo nivel debido a que el gas efluente de regeneración gastado se tiene que descargar de la planta a una temperatura mayor que la temperatura ambiente (típicamente mayor que 121 °C (250 °F)). Esta pérdida de energía en forma de calor de bajo nivel es muy similar a la pérdida de energía en el gas de combustión cuando sale de la pila en una planta de hidrógeno de reformación de hidrocarburo de vapor convencional (SMR). Sería deseable reducir la cantidad de gases de combustión generados a partir de la etapa de regeneración, mejorando de esta manera la eficiencia térmica del proceso.

Muchos de los procesos de producción de hidrógeno descritos anteriormente incluyen también uno o más etapas de purga. También sería deseable proporcionar cualquiera de las etapas de purga necesarias con las corrientes de gas disponibles existentes sin la necesidad de generar vapor, dióxido de carbono, o gases inertes de importación adicionales.

Sería deseable producir gas que contiene hidrógeno y ser capaz de tolerar la deposición de carbono dentro del recipiente de reacción de hidrógeno. Sería deseable beneficiarse de la deposición de carbono dentro del recipiente de reacción de hidrógeno.

Sería deseable producir gas que contiene hidrógeno sin un pre-reformador.

Sería deseable producir gas que contiene hidrógeno utilizando combustibles que contengan azufre sin un sistema de eliminación de azufre para eliminar el azufre del combustible.

Los procedimientos conocidos para la generación de gas de hidrógeno a partir de hidrocarburos tienen, por tanto, inconvenientes asociados y limitaciones debido a la naturaleza altamente endotérmica de las reacciones de reformación de vapor de hidrocarburos, purificación materia prima, y la exigencia de un suministro de oxígeno para la oxidación parcial de hidrocarburos utilizados en la reformación autotérmica. Existe la necesidad en el campo de la generación de hidrógeno para la tecnología de proceso mejorada para la generación de gas de hidrógeno mediante la reacción de metano u otros hidrocarburos con vapor sin ciertas limitaciones asociadas con los procesos conocidos. Esta necesidad se abarca mediante las realizaciones de la presente invención que se describen a continuación y se definen por las reivindicaciones adjuntas.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un gas que contiene hidrógeno. El procedimiento comprende la introducción de un gas de regeneración en un recipiente de reacción de hidrógeno que contiene material de empaquetamiento sólido regenerando al menos parcialmente el material de empaquetamiento sólido y formando un gas efluente a partir del gas de regeneración. Al menos una porción del gas efluente se introduce en otro recipiente de reacción de hidrógeno que contiene material de empaquetamiento sólido. El gas efluente se puede utilizar, por ejemplo, para purgar el otro recipiente de reacción de hidrógeno y/o regenerar el material de empaquetamiento sólido en el otro recipiente de reacción de hidrógeno.

El proceso puede comprender además la introducción de gas de alimentación en uno o más recipientes de reacción de hidrógeno. El gas de alimentación comprende al menos un hidrocarburo. La alimentación de hidrocarburos reacciona con otros componentes generando con ello el gas producto que comprende hidrógeno, que se retira del

recipiente de reacción de hidrógeno. Durante la reacción, el material de empaquetamiento sólido se degrada al menos parcialmente.

5 En una realización de la presente invención, el gas de alimentación comprende al menos 50 ppbv de azufre. El azufre se deposita en el material de empaquetamiento sólido en uno o más de los recipientes de reacción de hidrógeno durante la etapa de introducción de gas de alimentación. Posteriormente, se elimina el azufre del material de empaquetamiento sólido haciendo reaccionar el azufre con el gas de regeneración para formar SO₂.

10 En otra realización de la presente invención, el material de empaquetamiento sólido se degrada al menos parcialmente por la deposición de carbono. La regeneración comprende la eliminación del carbono depositado haciendo reaccionar el gas de regeneración con el carbono depositado para formar dióxido de carbono.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

15 La Figura 1 es una representación gráfica de la fracción molar de oxígeno con respecto al tiempo de regeneración normalizado para una simulación de la regeneración de óxido metálico usando gas de regeneración fresco a lo largo de la etapa de regeneración.

20 La Figura 2 es una representación gráfica de la fracción molar de oxígeno con respecto al tiempo de regeneración normalizado para una simulación de la regeneración de óxido metálico de acuerdo con una realización de la presente invención.

25 La Figura 3 es una gráfica de temperatura frente al tiempo de regeneración normalizado para una simulación de la regeneración de temperatura de un material de empaquetamiento sólido utilizando un gas constante de regeneración a alta temperatura.

La Figura 4 es una gráfica de temperatura frente al tiempo de regeneración normalizado para una simulación de la regeneración de temperatura de un material de empaquetamiento sólido de acuerdo con una realización de la presente invención.

30 La Figura 5 es una gráfica de la fracción molar de dióxido de carbono en función del tiempo de regeneración normalizado para una simulación de regeneración de la desorción de dióxido de carbono utilizando gas de regeneración fresco a través de la etapa de regeneración.

35 La Figura 6 es una gráfica de la fracción molar de dióxido de carbono en función del tiempo de regeneración normalizado para una simulación de regeneración de la desorción de dióxido de carbono de acuerdo con una realización de la presente invención.

40 La Figura 7 es una vista esquemática de un aparato para realizar una realización del proceso de la invención.

La Figura 8 es un programa de ciclo para un sistema que tiene cuatro recipientes de reacción.

La Figura 9 es un resumen de las válvulas abiertas correspondientes a la programación de ciclo en la Figura 8.

45 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un gas que contiene hidrógeno. La presente invención está dirigida a tecnologías cíclicas de producción de hidrógeno que tienen una etapa de regeneración.

50 La presente invención es especialmente útil para procesos cíclicos que tienen una pluralidad de recipientes. Los recipientes pueden estar en diferentes etapas del proceso cíclico, permitiendo de este modo la producción continua del gas que contiene hidrógeno.

55 El proceso de la presente invención comprende introducir un gas de regeneración en un recipiente de reacción de hidrógeno que contiene un material de empaquetamiento sólido regenerando al menos parcialmente el material de empaquetamiento sólido, formando un gas efluente a partir del gas de regeneración, e introduciendo al menos una porción del gas efluente en otro recipiente de reacción de hidrógeno que contiene un material de empaquetamiento sólido.

60 En el presente documento se define un recipiente de reacción de hidrógeno como cualquier recipiente en el que se forma a partir de una materia prima de hidrocarburos. Otros gases se pueden formar también en el recipiente, por ejemplo, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

65 Los materiales de empaquetamiento sólidos para la producción de hidrógeno se conocen en la técnica. El material de empaquetamiento sólido puede comprender al menos uno de un complejo de óxido metálico, un material cerámico que conduce iones de oxígeno, un catalizador de oxidación parcial de hidrocarburos, un catalizador de

reformación de hidrocarburos con vapor, un catalizador de craqueo de hidrocarburos, un material de fijación de dióxido de carbono, y un sólido refractario para intercambio de calor regenerativo. El material de empaquetamiento sólido puede ser de tipo gránulos o de tipo monolítico estructurado.

5 El material de empaquetamiento sólido puede incluir una mezcla de un catalizador de reformación con vapor y un óxido metálico complejo que puede fijar o retener el dióxido de carbono y el ciclo entre los diferentes estados de oxidación de sus componentes metálicos. El material de empaquetamiento sólido puede incluir una mezcla de un material catalítico de combustión segregado y un receptor de calor como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.827.496 de Lyon. El material de empaquetamiento sólido puede incluir una mezcla de un catalizador de reformación y un material de fijación de dióxido de carbono como se describe en Patente de Estados Unidos N° 6.682.838 de Stevens. El material de empaquetamiento sólido puede incluir una mezcla de un catalizador de reformación y sólidos regenerativos termo-cíclicos como se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 10/771.919 de Hershkowitz *et al.* y la patente de Estados Unidos N° 6.767.530 de Kobayashi *et al.* El material de empaquetamiento sólido puede incluir una mezcla de cerámica que conduce iones de oxígeno y un catalizador de reformación y/o catalizador de oxidación parcial como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.761.838 de Zeng *et al.* El material de empaquetamiento sólido puede comprender un catalizador de craqueo de hidrocarburos, como el descrito, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 6.506.510 de Sioui *et al.*

20 Los materiales de empaquetamiento sólidos anteriores comparten un atributo común en que tienen que regenerarse después de la etapa de producción de hidrógeno. Los materiales de empaquetamiento sólidos necesitan regenerarse por una o más de las siguientes razones: el material o catalizador de óxido metálico se ha reducido a un estado de oxidación bajo que no se pueda utilizar más para la reacción, el catalizador ha reducido la actividad a través de la deposición de carbono, el material de fijación de dióxido de carbono se ha saturado con dióxido de carbono, la temperatura del recipiente de reacción ha caído demasiado bajo para la tasa de reacción satisfactoria debido a la naturaleza endotérmica de la reacción.

30 El gas de regeneración se introduce en el recipiente de reacción, que contiene material de empaquetamiento sólido, para regenerar al menos parcialmente el material de empaquetamiento sólido. El material de empaquetamiento sólido se puede regenerar total o parcialmente por el gas de regeneración. Un gas de regeneración es cualquier gas que afecta a una regeneración de un material de empaquetamiento sólido. La regeneración puede estar, por ejemplo, en la forma de cambiar la temperatura, cambiar del estado de oxidación, adsorción de especies, desorción de especies, eliminación y/o reacción de especies depositados, o aumentar la actividad catalítica. La regeneración podría ser la recuperación de la actividad de un catalizador, la restauración de la capacidad de un sorbente, y/o el restablecimiento de la temperatura del lecho del reactor.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, el gas de regeneración introducido en un recipiente de reacción puede variar durante la etapa de regeneración. La fuente y/o la composición del gas de regeneración se pueden variar como una función del tiempo. La composición del gas de regeneración puede cambiar y/o la fuente del gas de regeneración puede cambiar. El gas de regeneración puede ser un gas efluente de otro recipiente sometido a regeneración, un gas de regeneración fresco, o una mezcla de gas efluente y gas de regeneración fresco. El gas de regeneración fresco es fresco en el sentido de que no ha pasado previamente a través de un recipiente de reacción para afectar la regeneración de un material de empaquetamiento sólido. El gas de regeneración puede, durante una primera parte de la etapa de regeneración, ser efluente de otro recipiente de reacción sometido a regeneración, y después cambiar al gas de regeneración fresco más adelante en la etapa de regeneración.

45 Para el caso en que el material de empaquetamiento sólido comprende un óxido metálico complejo, el gas de regeneración puede ser un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, para afectar al estado de oxidación del óxido metálico. El gas de regeneración puede, al mismo tiempo, desorber también el dióxido de carbono. El oxígeno reacciona con el metal reducido para restaurar el óxido metálico complejo a su estado deseado para la reacción. El aire se puede precalentar externamente a una temperatura de regeneración en un intercambiador de calor o por la combustión con un combustible en un calentador de fuego directo. La regeneración del óxido metálico complejo puede tener lugar espontáneamente con una mínima aportación o pérdida de calor, y se puede realizar a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 900 °C, o en el intervalo de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 800 °C.

50 Como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.761.838 de Zeng *et al.*, para el caso en que el material de empaquetamiento sólido comprende un material cerámico que conduce iones de oxígeno, el gas de regeneración puede ser un gas que contiene oxígeno, a alta temperatura. Zeng *et al.* describen un proceso de producción de hidrógeno en el que el material de empaquetamiento sólido comprende un material cerámico que conduce iones de oxígeno. Aunque Zeng *et al.* describen la producción de hidrógeno o la etapa de reacción como la etapa de regeneración, y la producción de un material cerámico que conduce iones de oxígeno enriquecido con oxígeno como la etapa de reacción, en la presente descripción, la etapa de reacción se refiere a la etapa de producción de hidrógeno y la etapa de regeneración se refiere a la producción de cerámica enriquecida con oxígeno. Esto proporciona coherencia al comparar y relacionar las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno, que se describen en el presente documento.

El gas que contiene oxígeno reacciona con un material cerámico que conduce iones de oxígeno a altas temperaturas. El calor producido durante la etapa de regeneración del material cerámico que conduce iones de oxígeno con oxígeno proporciona un ambiente de alta temperatura para el proceso de oxidación parcial en la etapa de reacción de producción de hidrógeno. El oxígeno de un gas que contiene oxígeno reacciona con el material cerámico que conduce iones de oxígeno y produce un material cerámico enriquecido con oxígeno al disociar las moléculas de oxígeno en iones de oxígeno e incorporar estos iones de oxígeno en la estructura reticular de el material cerámico. De acuerdo con Zeng *et al.*, por "gas que contiene oxígeno" se entiende un gas que contiene oxígeno elemental. El gas que contiene oxígeno puede ser, por ejemplo, oxígeno sustancialmente puro o una mezcla de oxígeno y gas, tal como, mezclas de nitrógeno-oxígeno, mezclas de argón-oxígeno, mezclas de oxígeno-nitrógeno-argón, aire, mezclas de oxígeno-dióxido de carbono, mezclas de oxígeno-monóxido de carbono, etc. El gas que contiene oxígeno preferido es aire, debido a su bajo coste y disponibilidad. El gas que contiene oxígeno puede ser también un gas que contiene oxígeno molecularmente unido, tal como, por ejemplo, vapor, CO₂, S O₂, NO_x, SO_x, y combinaciones de los mismos. Los preferidos entre éstos son vapor y CO₂. En este caso, el oxígeno se extrae de la molécula, tal como a partir de H₂O o CO₂, produciendo H₂ o CO en el proceso como subproductos adicionales útiles.

Como se describe en Patente de Estados Unidos N° 6.682.838 de Stevens, para el caso en que el material de empaquetamiento sólido comprende un material de fijación de dióxido de carbono, el material de fijación de dióxido de carbono se puede regenerar por calentamiento a más de 600 °C. El gas de regeneración puede comprender vapor. El gas de regeneración puede ser una corriente magra de dióxido de carbono, a alta temperatura para desorber el dióxido de carbono.

En el caso en que el material de empaquetamiento sólido comprende sólidos regenerativos termo-cíclicos que se regeneran térmicamente, el gas de regeneración puede comprender gases productos calientes y/o productos de combustión. Como se ha descrito en la Patente Estados Unidos N° 6.767.530 de Kobayashi *et al.*, en la que el material de empaquetamiento sólido comprende también típicamente catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor, los materiales de empaquetamiento sólidos se recalientan por el gas de combustión caliente. La restauración/regeneración de la temperatura del reactor se puede realizar también mediante la introducción de gas que contiene oxígeno junto con un combustible. El gas que contiene oxígeno se puede premezclar con el combustible o introducirse por separado en el recipiente del reactor. El oxígeno reacciona con el combustible en el recipiente para generar calor y productos de combustión. El gas que contiene oxígeno y un combustible se pueden introducir en un recipiente separado, una cámara de combustión u horno, para generar un gas caliente que se alimenta entonces al recipiente de reacción que contiene el material de empaquetamiento sólido para calentar el recipiente y su contenido a la temperatura de reacción deseada. Si el sistema contiene también un componente de fijación de dióxido de carbono, la generación de calor y el flujo de gas eliminarán el dióxido de carbono del recipiente de reacción, restaurando de la capacidad de fijación de dióxido de carbono.

Para el caso en el que el carbono se deposita sobre el material de empaquetamiento sólido, como por ejemplo puede producirse cuando el material de empaquetamiento sólido comprende un catalizador de craqueo de hidrocarburos, el gas de regeneración puede ser un gas que contiene oxígeno para reaccionar con el carbono depositado para restaurar el catalizador y generar calor que calienta el recipiente de reacción y su contenido a la temperatura de reacción deseada. Como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.506.510 de Sioui *et al.*, es posible utilizar también vapor o una corriente que contiene agua como el gas de regeneración.

Mientras que el gas de regeneración está regenerando, al menos parcialmente, el material de empaquetamiento sólido, el gas de regeneración se cambiará de alguna manera. Por ejemplo, el gas de regeneración se puede enfriar o el oxígeno se puede consumir y/o eliminado, o se puede introducir dióxido de carbono en el gas de regeneración. El gas resultante que sale o desprende durante la regeneración es el gas efluente de regeneración, o simplemente "gas efluente".

La presente invención se refiere a un esquema de proceso en el que al menos una porción del gas efluente de regeneración se introduce en el material de empaquetamiento sólido en un segundo recipiente de reacción de hidrógeno que contiene el material de empaquetamiento sólido. La presente invención se basa en el descubrimiento de que el efluente del recipiente durante la regeneración puede ser adecuado para su introducción en otros recipientes para afectar prestaciones positivas, por ejemplo, la regeneración del material de empaquetamiento sólido y/o purga de gases combustibles en los otros recipientes. El gas de regeneración introducido en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno puede comprender el gas efluente durante sólo una porción de la etapa de regeneración. Por ejemplo, el gas de regeneración puede comprender el gas efluente sólo durante la parte temprana de la etapa de regeneración. Más adelante en la etapa de regeneración, el gas de regeneración puede provenir de otra fuente y tener una composición diferente. El gas de regeneración introducido en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno puede comprender gas efluente durante la mayor parte o toda la etapa de regeneración y puede ser una mezcla del efluente y otro gas. La técnica anterior no describe el uso de gas efluente de regeneración de un recipiente de reacción para regenerar el material de empaquetamiento sólido en otro recipiente de reacción o para proporcionar gas de purga a otro recipiente de reacción.

La Figura 1 ilustra los resultados de una simulación de la regeneración de un material de empaquetamiento sólido de óxido metálico complejo. La fracción molar del oxígeno del gas que entra y del gas que sale del recipiente se representa como una función del tiempo de regeneración normalizado. Inicialmente todos los sitios redox en el óxido metálico están en un estado reducido. En este ejemplo, el gas de regeneración de entrada durante la regeneración completa es aire que tiene una fracción molar de oxígeno de 0,21. Como se muestra en la Figura 1, inicialmente la fracción molar de oxígeno en el gas efluente es de aproximadamente 0 puesto que casi todo el oxígeno se consume en el recipiente. A medida que transcurre el tiempo, el oxígeno pasa a través del lecho y sale del recipiente con una concentración gradualmente en aumento. Cerca del final de la etapa de regeneración, la fracción molar del oxígeno de gas efluente es aproximadamente 0,20. De acuerdo con la simulación, aproximadamente el 98,4% del óxido metálico se regenera de acuerdo con este esquema de regeneración con aire.

La forma general de la curva de la fracción molar de oxígeno del gas efluente en la Figura 1 es característica. Es bien conocido en la teoría de los reactores de lechos fijo o adsorbentes que la concentración de una especie en el gas efluente, originalmente contenida en el gas de alimentación, y consumida por el reactor o unidad de adsorción está inicialmente en un valor meseta inferior, seguido por un aumento gradual a un valor meseta final. Esto se puede describir como una curva en S. La concentración de oxígeno es baja durante la primera parte de la etapa de regeneración, porque el gas de regeneración se hace pasar a través de una mayor cantidad de óxido metálico reducido, proporcionando más oportunidades para que el oxígeno se consuma completamente por las reacciones asociadas con la regeneración del óxido metálico. A medida que el óxido metálico se regenera en una "ola" o "frente" progresivo del extremo de alimentación, la porción del recipiente que tiene óxido metálico reducido disminuye progresivamente. Con el tiempo, el gas de regeneración se hace pasar a través de una cantidad menor de óxido metálico reducido, resultando en oxígeno sin convertir cada vez mayor en el gas efluente. El resultado es similar para otros materiales de empaquetamiento sólidos (por ejemplo, catalizador reducido, carbono depositado, etc.).

La Figura 2 ilustra los resultados de una simulación de la regeneración de un material de empaquetamiento sólido de óxido metálico complejo de acuerdo con una realización de la presente invención. La fracción molar de oxígeno del gas que entra y del gas que sale del recipiente se representa como una función del tiempo de regeneración normalizado. Inicialmente todos los sitios redox en el óxido metálico están en un estado reducido. En este ejemplo, la regeneración se lleva a cabo en dos intervalos iguales – en el primer intervalo, el tiempo de regeneración normalizado de 0 a 0,5, el gas de regeneración que entra en el recipiente es efluente de otro recipiente en su segundo intervalo de la etapa de regeneración. El oxígeno contenido en el gas efluente de un recipiente de reacción de hidrógeno se consume más en un segundo recipiente de reacción. La fracción molar de oxígeno del gas de regeneración de entrada está aumentando lentamente desde aproximadamente 0,13 hasta aproximadamente 0,20 en el primer intervalo. En el segundo intervalo, el tiempo de regeneración normalizado de 0,5 a 1, gas de regeneración fresco, es decir, el aire, se utiliza como el gas de regeneración. La fracción molar de oxígeno del gas de regeneración de entrada es 0,21 durante todo el segundo intervalo.

Como se muestra en la figura 2, inicialmente la fracción molar de oxígeno en el gas efluente es de aproximadamente 0 puesto que se consume casi todo el oxígeno en el recipiente. A medida que transcurre el tiempo, el oxígeno se hace paso a través del lecho y sale del recipiente con la concentración aumentando gradualmente. Cerca del final de la etapa de regeneración, la fracción molar de oxígeno del gas efluente es de aproximadamente 0,20. De acuerdo con la simulación, aproximadamente el 97,9% del óxido metálico se regenera a través de este esquema de regeneración utilizando gas efluente, en comparación con el 98,4% para el caso en el que se utiliza aire fresco durante toda la etapa de regeneración. De acuerdo con la simulación, y habiéndose descubierto por los inventores, la concentración de oxígeno en el gas efluente durante una etapa posterior de la regeneración tiene suficiente fuerza motriz para afectar la regeneración en otro recipiente durante su fase inicial de la regeneración. La regeneración que utiliza gas efluente disminuye el uso general del gas de regeneración fresco. En este ejemplo, sólo la mitad de la cantidad de gas de regeneración fresco se requiere cuando el gas efluente de otro recipiente se utiliza para la regeneración. En consecuencia, se produce la mitad de la cantidad de gases de combustión, lo que da como resultado mayor eficiencia del sistema, con poco impacto sobre el alcance de la regeneración del óxido metálico complejo.

En algunos procesos de producción de hidrógeno, la regeneración se puede ver afectada por la temperatura, además de oxígeno o en lugar de oxígeno. Una tendencia similar a la concentración de oxígeno en el gas efluente como una función del tiempo de regeneración puede ocurrir para la temperatura del gas efluente como una función del tiempo de regeneración, como se ilustra en la Figura 3. Por ejemplo, los procesos de producción de hidrógeno que tienen sólidos regenerativos termo-cíclicos pueden exhibir una tendencia en la que la temperatura del gas efluente es inicialmente baja y aumenta durante la etapa de regeneración.

La Figura 3 ilustra una simulación en la que se calienta el material de empaquetamiento sólido en un recipiente por gas de regeneración caliente. La temperatura inicial del material de empaquetamiento sólido en todo el recipiente se supone que es 650 °C (1200 °F). La temperatura inicial del gas en el recipiente se supone que es 593 °C (1100 °F). En este ejemplo, el gas de entrada se introduce a una temperatura constante de 982 °C (1800 °F) durante todo el período de regeneración. Puesto que el tiempo de residencia medio volumétrico es pequeño, la temperatura del gas efluente salta rápidamente a aproximadamente 723 °C (1334 °F) y luego aumenta de manera constante a aproximadamente 933 °C (1711 °F). La temperatura del material de empaquetamiento sólido a la salida del

recipiente aumenta desde aproximadamente 650 °C (1200 °F) a aproximadamente 883 °C (1621 °F).

Para los resultados de la simulación que se muestran en la Figura 4, la regeneración de temperatura se realiza en dos intervalos iguales en una manera consistente con una realización de la presente invención. En el primer intervalo, el tiempo de regeneración normalizado de 0 a 0,5, el gas de regeneración que entra en el recipiente es efluente de otro recipiente en su segundo intervalo de la etapa de regeneración. Como se muestra en la Figura 4, y habiéndose descubierto por los inventores, la temperatura del gas efluente en las últimas etapas de la regeneración tiene fuerza motriz suficiente para afectar la regeneración en otro recipiente durante su fase inicial de la regeneración. El calor contenido en el gas efluente de un recipiente de reacción de hidrógeno se utiliza para elevar la temperatura en un segundo recipiente de reacción. La temperatura del gas de regeneración de entrada está aumentando lentamente desde aproximadamente 815 °C (1499 °F) hasta aproximadamente 910 °C (1670 °F) en el primer intervalo. En el segundo intervalo, el tiempo de regeneración normalizado de 0,5 a 1, la temperatura del gas de regeneración de entrada es una constante de 982 °C (1800 °F) durante todo el intervalo.

Como se muestra en la Figura 4, inicialmente la temperatura del gas efluente salta rápidamente a aproximadamente 687 °C y aumenta a aproximadamente 800 °C en el primer intervalo. Durante el segundo intervalo, la temperatura del gas efluente aumenta aún más hasta aproximadamente 910 °C (1670 °F). La temperatura del material de empaquetamiento sólido a la salida del recipiente aumenta desde aproximadamente 650 °C (1200 °F) a aproximadamente 850 °C (1562 °F), en comparación con una temperatura de salida final de aproximadamente 883 °C (1621 °F) para el caso en que se utiliza una temperatura constante de los gases de regeneración de 982 °C (1800 °F). La regeneración con gas efluente disminuye el uso general del gas de regeneración fresco. En este ejemplo, sólo la mitad de la cantidad de gas de regeneración fresco se requiere cuando el gas efluente de otro recipiente se utiliza para la regeneración. En consecuencia, se produce la mitad de la cantidad de gases de combustión, lo que da como resultado una mayor eficiencia del sistema, con poco impacto sobre el grado de regeneración de la temperatura.

Como alternativa, para calentar el material de empaquetamiento sólido con un gas a temperatura constante, en una realización de la invención, la temperatura del material de empaquetamiento sólido se puede aumentar utilizando la energía de combustión de un combustible y una fuente de gas de oxígeno. El combustible y el oxidante se pueden hacer reaccionar en el recipiente de reacción o en una cámara de combustión aguas arriba del recipiente de reacción. El combustible y el oxidante se pueden pre-mezclar y/o introducir por separado.

La cantidad de oxidante (aire) en relación con la cantidad de combustible se puede controlar. Si la relación de oxidante/combustible es estequiométrica, se pueden producir temperaturas de llama por encima de 1649 °C (3000 °F), lo que podría dañar los componentes del reactor. Por lo tanto se puede utilizar una cantidad de aire en exceso suficiente en relación con la combustión estequiométrica con el fin de limitar la temperatura de llama proporcional, sin embargo, una fuerza motriz de temperatura suficiente para regenerar el lecho. En los casos en que el oxígeno no se agota por la regeneración, la gran concentración de oxígeno residual en el gas efluente se mantiene sin cambios a medida que se regenera (calienta) el lecho. De acuerdo con una realización de la presente invención, la eficiencia térmica del proceso se puede aumentar mediante el uso del gas efluente como un gas oxidante en otro recipiente de reacción que necesita regenerarse junto con combustible adicional.

En una realización de la invención, el gas de regeneración comprende oxígeno, y el procedimiento comprende además la introducción de un gas de regeneración complementario que comprende combustible, y hacer reaccionar al menos una porción del combustible con sólo una porción del oxígeno en el gas de regeneración para así calentar el material de empaquetamiento sólido regenerando, al menos parcialmente, el material de empaquetamiento sólido y formando un gas efluente que comprende oxígeno sin reaccionar a partir del gas de regeneración. El proceso puede comprender además la introducción de otro gas de regeneración complementario que comprende combustible en otro recipiente de reacción de hidrógeno, y hacer reaccionar al menos una porción del combustible con al menos una porción del oxígeno sin reaccionar introducido en el recipiente de reacción de hidrógeno calentando de este modo el material de empaquetamiento sólido en el otro recipiente de reacción regenerando, al menos parcialmente, el material de empaquetamiento sólido en el otro recipiente de reacción. El combustible en los diversos gases de regeneración complementarios puede ser el mismo o no.

Este tipo de esquema es muy adecuado para el proceso de reformación de oscilación de presión de Hershkowitz (Solicitud de Patente de Estados Unidos con N° de Publicación 2004/0191166), que utiliza un lecho de sólidos inertes térmicamente regenerables, con zonas extremas que funcionan como intercambiadores de calor regenerativos para calentar el flujo de gas que entra en el recipiente antes de su contacto con el lecho, o para enfriar el flujo de gas que sale del lecho antes de salir del recipiente del reactor.

Adicional o alternativamente, el oxígeno no convertido en el efluente de regeneración se puede utilizar para quemar un combustible, por ejemplo, en una caldera para producir vapor. Al utilizar esta corriente en lugar de aire fresco se puede elevar la eficiencia del proceso global. Esta corriente que contiene oxígeno puede ser el efluente de la etapa tardía de la etapa de regeneración o de toda la duración de la etapa de regeneración.

Otro tipo de regeneración se refiere a sistemas de reacción que contienen un sólido de fijación de dióxido de carbono. Después que se reduce o agota la capacidad de retención de dióxido de carbono durante la producción de hidrógeno o etapa de reacción, un gas de regeneración con contenido nulo o bajo de dióxido de carbono se introduce en el recipiente de reacción para desorber el dióxido de carbono del sólido de fijación de dióxido de carbono, restableciendo de este modo su capacidad de retención de dióxido de carbono. Esta etapa puede requerir una gran cantidad de gas de regeneración para bajar la presión parcial de dióxido de carbono en el recipiente. A veces, la liberación de dióxido de carbono del sólido de fijación de dióxido de carbono se ve afectada por la temperatura. Por ejemplo, el sólido de fijación de dióxido de carbono puede liberar dióxido de carbono a temperatura elevada. En consecuencia, el gas de regeneración puede comprender un gas a alta temperatura o el recipiente de reacción se puede calentar por las reacciones exotérmicas (por ejemplo, combustión de combustible, oxidación del metal) en el recipiente.

La Figura 5 ilustra los resultados de una simulación de la desorción de dióxido de carbono. La fracción molar de dióxido de carbono del gas que entra y del gas que sale del recipiente se representa como una función del tiempo de regeneración normalizado. Inicialmente todos los sitios de adsorción de dióxido de carbono se saturan con dióxido de carbono. En este ejemplo, el gas de regeneración de entrada durante la regeneración completa tiene una fracción molar de dióxido de carbono de 0. Como se muestra en la Figura 5, inicialmente la fracción molar de dióxido de carbono de gas efluente es de aproximadamente 1 a medida que el dióxido de carbono se desorbe. A medida que transcurre el tiempo, la desorción se ralentiza y el gas de regeneración libre de dióxido de carbono se abre paso a través del lecho y sale del recipiente. Cerca del final de la etapa de regeneración, la fracción molar de dióxido de carbono del gas efluente es de aproximadamente 0,03. De acuerdo con la simulación, aproximadamente el 97,8% de los sitios adsorbentes del dióxido de carbono se regeneran.

La Figura 6 ilustra los resultados de una simulación de la regeneración de material de empaquetamiento sólido adsorbente de carbono dióxido de acuerdo con una realización de la presente invención. La fracción molar de dióxido de carbono del gas que entra y del gas que sale del recipiente se representa como una función del tiempo de regeneración normalizado. Inicialmente todos los sitios de adsorción de dióxido de carbono se saturan con dióxido de carbono. En este ejemplo, la regeneración se lleva a cabo en dos intervalos iguales. En el primer intervalo, el tiempo de regeneración normalizado de 0 a 0,5, el gas de regeneración que entra en el recipiente es efluente de otro recipiente en su segundo intervalo de la etapa de regeneración. El gas efluente que tiene una baja concentración de dióxido de carbono se utiliza para desorber el dióxido de carbono en un segundo recipiente de reacción. La fracción molar de dióxido de carbono del gas de regeneración de entrada está disminuyendo lentamente desde aproximadamente 0,18 hasta aproximadamente 0,03 en el primer intervalo. En el segundo intervalo, el tiempo de regeneración normalizado de 0,5 a 1, el gas de regeneración fresco, que está libre de dióxido de carbono, se utiliza como el gas de regeneración.

Como se muestra en la Figura 6, inicialmente la fracción molar de dióxido de carbono de gas efluente es de aproximadamente 1. A medida que transcurre el tiempo, el dióxido de carbono se diluye por el gas de regeneración y se desorbe menos dióxido de carbono lo que da como resultado una disminución en la fracción molar de dióxido de carbono. Al final del primer intervalo, la fracción molar de dióxido de carbono es de aproximadamente 0,2. Al final del segundo intervalo, la fracción molar de dióxido de carbono se reduce aún más a aproximadamente 0,03. De acuerdo con la simulación, aproximadamente el 97,5% de los sitios adsorbentes de dióxido de carbono se regeneran, en comparación con el 97,8% para el caso en que se utiliza gas de regeneración libre de dióxido de carbono a lo largo de la etapa de regeneración. De acuerdo con la simulación, y habiéndose descubierto por los inventores, el gas efluente de una etapa posterior de la regeneración tiene suficiente fuerza motriz para afectar la regeneración (desorción de dióxido de carbono) en otro recipiente durante su fase inicial de la regeneración. La regeneración que utiliza gas efluente disminuye el uso general del gas de regeneración fresco. En este ejemplo, sólo la mitad de la cantidad de gas de regeneración fresco se requiere cuando el gas efluente de otro recipiente se utiliza para la regeneración. En consecuencia, se produce la mitad de la cantidad de gases de combustión, lo que da como resultado mayor eficiencia del sistema, con poco impacto sobre el alcance de la regeneración.

A pesar de la característica específica de medida en el gas efluente de regeneración que cambia con el tiempo es diferente en estos tres tipos de regeneración (es decir, la concentración de oxígeno, temperatura, concentración de dióxido de carbono), las tres realizaciones relacionadas de la presente invención comparten una característica en común; todos utilizan el gas efluente del primer recipiente de reacción en la etapa posterior de regeneración para la regeneración de un segundo recipiente de reacción en su fase inicial de la regeneración. Por lo tanto, incluso si hay más de un tipo de regeneración, por ejemplo, la temperatura y la concentración de dióxido de carbono, se lleva a cabo en recipientes de reacción de forma simultánea, como es el caso de muchos de los procesos de producción de hidrógeno descritos en la técnica anterior, en la presente invención se puede aplicar el esquema de regeneración secuencial.

Después que el material de empaquetamiento sólido en cualquiera de los recipientes de reacción se ha regenerado al menos parcialmente, la introducción del gas de regeneración al recipiente de reacción se puede terminar. El proceso puede entonces comprender además la introducción del gas de alimentación que comprende al menos un hidrocarburo en los recipientes de reacción que contienen material de empaquetamiento sólido, haciendo reaccionar el al menos un hidrocarburo en los recipientes de reacción, generando de este modo un gas producto que

comprende hidrógeno, y retirando el gas producto de los recipientes de reacción. Durante la etapa de hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo, el material de empaquetamiento sólido se puede degradar al menos parcialmente y por lo tanto, en necesidad de la regeneración subsiguiente.

- 5 El hidrocarburo o hidrocarburos particulares en el gas de alimentación pueden depender de la tecnología de producción de hidrógeno y es una cuestión de elección. El hidrocarburo puede ser cualquier hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático que tenga de 1 a 12 o más átomos de carbono, y puede estar saturado o etilénicamente insaturado y ser de cadena lineal o de cadena ramificada. El hidrocarburo puede comprender hidrocarburos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Sustancias de hidrocarburos adecuadas se conocen en la técnica de producción de hidrógeno e incluyen, por ejemplo, metano, gas natural, metanol, etano, etano, propano, propeno, butano, benceno, xileno, derivados de petróleo refinado, tal como, nafta y gasolina, diesel y mezclas de los mismos.

El gas de alimentación para los diversos recipientes que contienen el material de empaquetamiento sólido puede provenir de la misma fuente o de fuentes diferentes.

- 15 Dependiendo de la tecnología de producción de hidrógeno utilizada, el gas de alimentación puede comprender, además vapor. Como alternativa, si el vapor se necesita en la tecnología de producción de hidrógeno, el proceso puede comprender además la introducción de una corriente complementaria que comprenda vapor. Por ejemplo, la reformación de hidrocarburos con vapor requiere tanto la introducción de un hidrocarburo como de vapor. El vapor puede introducirse junto con el hidrocarburo o por separado.

- 25 En la etapa de producción de hidrógeno, el hidrocarburo se convierte en hidrógeno y otros productos. Una amplia gama de tecnologías de producción de hidrógeno se pueden utilizar para la etapa de producción de hidrógeno, incluyendo la reformación de hidrocarburos con vapor, la oxidación parcial de hidrocarburos (tanto catalítica como térmica), el craqueo catalítico de hidrocarburos, y combinaciones de los mismos. Una característica común de estos sistemas de reacción es que durante la etapa de producción de hidrógeno, el material de empaquetamiento sólido se degrada de alguna manera. Por ejemplo, el material de empaquetamiento sólido se puede degradar en una o más de las siguientes maneras: el catalizador ha perdido su actividad a través de cambios en el estado de oxidación o la deposición de carbono, el material de fijación de dióxido de carbono se ha saturado con dióxido de carbono, el material de óxido metálico se ha reducido a un estado de oxidación bajo, que ya no se puede usar para la reacción, y en general la temperatura del recipiente de reacción ha caído demasiado bajo para que la reacción continúe debido a la naturaleza endotérmica de la reacción.

- 35 El procedimiento de la invención puede comprender además gas inerte que se purga de los recipientes de reacción de hidrógeno antes y/o después de la introducción del gas de regeneración. La purga de gas inerte se define aquí como una purga en la que un gas se introduce en el recipiente para eliminar uno o más gases particulares del recipiente de reacción sin afectar la regeneración del material de empaquetamiento sólido. Por ejemplo, un gas de purga se puede utilizar para eliminar el reactante y/o gases productos antes de la regeneración y/o eliminar una o más especies del gas de regeneración después de la regeneración.

- 40 Por ejemplo, cuando el material de empaquetamiento sólido comprende óxido metálico complejo, el recipiente de reacción puede contener gases combustibles, tales como hidrógeno y gas de alimentación sin convertir, después de la etapa de producción de hidrógeno. Sin una etapa de purga para eliminar estos gases, el oxígeno en el gas de regeneración que contiene oxígeno puede reaccionar con los gases combustibles en una manera incontrolable, perjudicando la calidad y la seguridad de la operación. Los gases de purga inertes pueden incluir agua (vapor), dióxido de carbono, nitrógeno, helio, argón y mezclas de los mismos. Un gas de purga inerte que comprende oxígeno puede considerarse inerte si no afecta a la regeneración del material de empaquetamiento sólido. Los gases de purga inertes adecuados se puede determinar sin experimentación indebida. El uso de vapor puede reducir la eficiencia térmica del proceso, mientras que el uso de dióxido de carbono, nitrógeno, helio y/o argón aumenta normalmente el costo operativo.

- 55 Un gas de purga inerte puede ser también deseable después de la regeneración del material de empaquetamiento sólido y antes de introducir gas de alimentación de combustible en el recipiente de reacción. Por ejemplo, para el caso de la tecnología de producción de hidrógeno que utiliza óxidos metálicos complejos, el recipiente de reacción puede contener aproximadamente el 21% de oxígeno en el recipiente al final de la regeneración si el aire se utiliza para regenerar el óxido metálico complejo. La concentración de oxígeno puede reducirse mediante la purga del recipiente de reacción con gas inerte, por ejemplo vapor de agua, antes de introducir el gas de alimentación de combustible, mitigando de este modo el riesgo de reacciones indeseadas.

- 60 En una realización de la invención actual, el gas de purga inerte puede comprender el gas efluente de un recipiente de reacción sometido a regeneración. Con referencia de nuevo a las Figuras 1 y 2, la concentración de oxígeno es baja durante el primer período o principios de la regeneración y por lo tanto, puede ser adecuado y seguro de usar para el gas de purga inerte. En la presente realización, el gas efluente de un recipiente de reacción en su período inicial de la etapa de regeneración se retira y se utiliza como al menos una porción del gas de purga inerte para un segundo recipiente de reacción en una o más etapas de purga. El gas efluente de un recipiente que experimenta la regeneración se puede utilizar para purgar otro recipiente si el gas combustible y las concentraciones de oxígeno en

el gas efluente son adecuadas. La concentración de oxígeno del gas efluente de un recipiente que experimenta una regeneración puede medirse. Si los tiempos de ciclo de los recipientes no están debidamente alineados, el efluente de un recipiente de reacción en su primer período de regeneración se puede almacenar en un tanque de almacenamiento y en el momento apropiado para utilizar el gas de purga inerte.

5 El gas efluente del primer recipiente de reacción en la etapa temprana de la etapa de regeneración se puede enfriar por intercambio de calor con una corriente más fría antes de utilizarse como gas de purga en el segundo recipiente de reacción. Esto puede mejorar la eficiencia energética y/o facilitar la manipulación del gas. El enfriamiento puede ser regenerativo utilizando sólidos inertes regenerativos en el extremo de salida del recipiente de reacción. El gas efluente se puede mezclar con una o más corrientes de gas adicionales, por ejemplo, un gas de combustión que comprende los productos de la combustión. Los esquemas de enfriamiento se pueden usar también para el gas de combustión o una mezcla del efluente procedente de un recipiente de reacción y los gases de combustión antes o después de la mezcla.

15 El procedimiento de la invención puede comprender utilizar el gas efluente de regeneración tanto en una etapa de purga de gas inerte como en una etapa de regeneración. Con referencia de nuevo a la Figura 1, la concentración de oxígeno es baja durante el primer período o principios de la regeneración y alta durante un segundo período subsiguiente. El primer período de efluente puede ser adecuado para el gas de purga inerte, mientras que el segundo período de efluente puede ser adecuado para la regeneración de otro material de empaquetamiento sólido.

20 El coste de utilizar gas efluente puede ser menor que utilizar gases de purga inertes importados.

Como alternativa de una o más etapas de purga, se puede utilizar un gas de regeneración que tiene una concentración de oxígeno suficiente para afectar alguna regeneración del material de empaquetamiento sólido al tiempo que limita el aumento de temperatura en el recipiente de reacción debe reaccionar con el oxígeno de los gases combustibles en el recipiente. La concentración de oxígeno en el gas de regeneración puede variar con el tiempo. Inicialmente, la concentración de oxígeno puede ser baja y, a posteriormente aumentarse constantemente después que se hayan eliminado los gases combustibles del recipiente de reacción para realizar una mejor regeneración del material de empaquetamiento sólido. Cerca del final de la etapa de regeneración, la concentración de oxígeno del gas de regeneración se puede disminuir para evitar la necesidad de purga de gas inerte después de la etapa de regeneración. El gas de regeneración que tiene baja concentración de oxígeno puede comprender gas efluente de otro recipiente de reacción sometido a regeneración. Si los tiempos de ciclo de los recipientes no están debidamente alineados, el gas efluente de un recipiente de reacción sometido a regeneración se puede almacenar en un tanque de almacenamiento y en el momento apropiado para utilizar el gas de regeneración. El gas efluente se puede enfriar y/o mezclar con otras corrientes de gas.

Dependiendo de la tecnología de producción de hidrógeno, el proceso puede comprender, además, al menos despresurizar parcialmente el recipiente de reacción de hidrógeno. Para los procesos en los que se administra la etapa de regeneración a una presión sustancialmente más baja que la etapa de producción de hidrógeno, una etapa de despresurización (también denominada purga) puede ser necesaria entre la reacción y etapa de regeneración. Para la regeneración a baja presión, la etapa de purga se puede continuar o seguir por una etapa de reducción de presión o despresurización.

45 En el caso, las etapas de producción de hidrógeno y regeneración se operan a diferentes presiones, el procedimiento de la invención puede comprender además una etapa de represurización en la que el lecho regenerado se presuriza a la presión de la reacción. La represurización se puede efectuar utilizando, por ejemplo, un vapor de alta presión y/o mezcla de alimentación hidrocarbonada. La represurización se puede combinar con una purga de gas inerte después de una etapa de regeneración.

50 En otra realización de la invención actual, el gas de alimentación tiene un alto contenido de azufre, que comprende al menos 50 ppbv de azufre o al menos 250 ppbv azufre. El gas de alimentación se puede introducir directamente en el recipiente de reacción de hidrógeno sin pasar primero a través de una operación de eliminación de azufre. El proceso puede comprender, además depositar azufre en el material de empaquetamiento sólido durante la etapa de producción de hidrógeno. Posteriormente, el azufre depositado sobre el material de empaquetamiento sólido se puede eliminar mediante la reacción del azufre depositado con gas de regeneración para formar SO₂. La concentración de SO₂ en el efluente durante la regeneración caerá a medida que se consume el azufre depositado por la reacción. El gas efluente se puede formar durante un primer período y durante un segundo período en el que el gas efluente durante el primer período tiene una mayor concentración de SO₂ que el gas efluente formado durante el segundo período. Como resultado, el gas efluente formado durante el segundo período puede ser más adecuado para su introducción en otro recipiente de reacción de hidrógeno. Las tecnologías de producción de hidrógeno adecuadas pueden incluir la reformación de hidrocarburos con vapor, con o sin óxido metálico complejo, material cerámico de conducción iones de oxígeno, y la oxidación parcial catalítica.

65 En contraste, en los procesos de reformación de hidrocarburos con vapor y de oxidación parcial catalítica (no cíclicos) convencionales, se necesita eliminar el azufre del combustible de hidrocarburo hasta un nivel aceptable, generalmente menos de 50 ppbv, antes de que el combustible entre en el reactor. De lo contrario, el azufre

contaminará el catalizador, lo que lleva a la parada del reactor.

La Patente de Estados Unidos N° 5.827.496 de Lyon sugiere que la mayoría del azufre será retenido en el recipiente de reacción en la etapa de reacción de tal manera que sólo una pequeña cantidad de H₂S estará contenida en el gas producto de hidrógeno. En los procesos cíclicos contemplados para la presente invención, la cantidad de azufre depositada en una sola etapa del período de reacción será pequeña debido a la corta duración de la etapa de producción de hidrógeno. Por lo tanto, el impacto de azufre sobre la actividad del catalizador debe ser de ligero a insignificante. El azufre depositado se quemará y dejará el recipiente de reacción como SO₂ durante la etapa de regeneración. Como resultado debe haber una acumulación mínima permanente de azufre en el recipiente de reacción de hidrógeno. El azufre (SO₂ en el efluente de la etapa de regeneración se puede ventilar o capturar en subprocesos aguas abajo si se desea o es necesario.

Las tecnologías de producción de hidrógeno que no tienen reactores aguas abajo, por ejemplo, la reformación de hidrocarburos con vapor con óxido metálico complejo, son particularmente adecuadas para manipular el gas de alimentación que contiene azufre. Los reactores aguas abajo, es decir, los reactores de transferencia agua a gas de baja o media temperatura, son especialmente susceptibles a la contaminación con azufre. Las instalaciones de producción de hidrógeno convencionales que utilizan la reformación de hidrocarburos con vapor incluyen normalmente al menos un reactor de transferencia agua a gas, aguas abajo puesto que el gas efluente de la reformación de hidrocarburos con vapor convencional contiene cantidades significativas de monóxido de carbono. El monóxido de carbono se hace reaccionar adicionalmente en el reactor o reactores de transferencia agua a gas para producir hidrógeno y dióxido de carbono adicional. Sin embargo, para la reformación de hidrocarburos con vapor con óxido metálico complejo en combinación con un aceptor de dióxido de carbono, el contenido de monóxido de carbono en el efluente del reactor durante la etapa de reacción es generalmente muy bajo y por consiguiente no hay necesidad de un reactor de transferencia agua a gas.

En otra realización de la presente invención, el procedimiento comprende depositar carbono en el material de empaquetamiento sólido en uno o más recipientes de reacción de hidrógeno durante la etapa de hacer reaccionar, y eliminar el carbono depositado haciendo reaccionar el gas de regeneración con el carbono depositado para formar dióxido de carbono regenerando de este modo, al menos parcialmente, el material de empaquetamiento sólido. El gas de regeneración puede ser gas fresco, gas de regeneración no reciclado o gas efluente de otro recipiente de reacción de hidrógeno producido durante la regeneración, en el que el gas efluente todavía contiene cantidades adecuadas de oxígeno para la reacción.

Tradicionalmente, se evita la deposición de carbono. Por ejemplo, en un proceso de reformación de hidrocarburos con vapor no cíclico convencional, la deposición de carbono desactivará el catalizador de reformación y el carbono se acumulará en el lecho del reactor hasta bloquear completamente el flujo a través del reactor; la deposición de carbono es perjudicial para la operación.

La deposición de carbono puede ser adecuada para los materiales de empaquetamiento sólidos que comprenden al menos uno de óxido metálico complejo, catalizador de craqueo de hidrocarburos, catalizador de oxidación parcial, y el catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor. La deposición de carbono se puede obtener mediante el uso de bajas relaciones vapor a carbono y/o eliminación de la pre-reformación, incluso cuando la alimentación contiene hidrocarburos más pesados. La relación de vapor a carbono puede ser inferior a 3, o inferior a 2 para la materia prima de hidrocarburos más pesados (C₂ y C₂+), y puede ser inferior a 2,0, o inferior a 1,5 para la materia prima de gas natural.

Estas etapas de depositar carbono y quemar carbono pueden ser particularmente útiles para la tecnología de producción de hidrógeno que comprende el catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor y óxido metálico complejo. El oxígeno utilizado en la etapa de regeneración puede quemar el carbono depositado sobre el catalizador durante la etapa de reacción, permitiendo la operación continua del proceso. En un sentido, este modo de operación puede ser visto como ejecutando un proceso cíclico basado en la reformación con vapor y un proceso cíclico basado en el craqueo de hidrocarburos simultáneamente, sólo el último que ocurre a un nivel muy bajo. Si el grado de deposición de carbono se controla, la ejecución del proceso en las condiciones de deposición de carbono puede proporcionar un parámetro adicional para la gestión del calor global del proceso.

La generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos y agua de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención que utiliza un óxido metálico complejo y un catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor se ilustran en el diagrama de proceso esquemático de la Figura 7 y el ciclo de programación de la Figura 8. El ejemplo de realización de la presente invención ilustra la presente invención, pero no limita la invención a cualquiera de los detalles específicos descritos en el presente documento.

La realización ejemplar muestra cuatro recipientes de reacción de hidrógeno, **1, 2, 3 y 4**. Cada recipiente de reacción de hidrógeno se puede operar en la siguiente secuencia ejemplar de etapas:

(a) Una etapa de producción - en la que una mezcla de alimentación de hidrocarburo y vapor se introduce en el recipiente de reacción a la temperatura y presión apropiadas. El lecho del reactor puede incluir zonas

de precalentamiento y post-enfriamiento. El recipiente de reacción contiene una mezcla de óxido metálico complejo y catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor. La mezcla de alimentación gaseosa se hace reaccionar con el óxido metálico complejo en presencia del catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor en una reacción autotérmica para producir hidrógeno y un sólido "gastado" que comprende carbonato de metal y óxido reducido. El efluente del reactor contiene una mezcla de hidrógeno y vapor, junto con una pequeña cantidad de productos de reacción que incluyen el dióxido de carbono, monóxido de carbono y el metano sin reaccionar. La mezcla efluente está a temperaturas y presiones elevadas. La reacción se lleva a cabo hasta que se reduce la mayor parte del óxido metálico complejo en el lecho, en cuyo momento se satura el lecho con dióxido de carbono y se agota el oxígeno. Las temperaturas en el reactor y la temperatura efluente del reactor pueden variar con el tiempo durante la etapa de producción de hidrógeno. La etapa de producción de hidrógeno se puede caracterizar por una temperatura de producción que se define como la temperatura promediada en el tiempo del efluente del reactor durante la etapa de producción. El etapa de producción se puede caracterizar por una presión de producción definida como la presión promediada en el tiempo de la corriente efluente del reactor.

(b) Una etapa opcional de purga de gas inerte (abreviada P en la Figura 8) - en la que el al menos un lecho parcialmente saturado o gastado se purga con un gas de purga inerte. Los gases de purga inertes adecuados contienen bajas concentraciones de oxígeno u otros oxidantes, por ejemplo vapor, nitrógeno, productos de combustión, efluentes de otro recipiente de reacción de hidrógeno durante la regeneración, aire sin oxígeno, y mezclas de los mismos. Cuando el vapor se usa como gas de purga, el efluente del proceso se compone principalmente de vapor e hidrógeno, que se pueden reciclar para la etapa de producción de otro recipiente de reacción. La presión del gas de purga está preferiblemente cerca de la presión atmosférica, sin embargo, si el gas de purga es vapor, puede tener baja o alta presión, puesto que el vapor de alta presión se utiliza como un componente de la mezcla de alimentación para otros lechos en la etapa de producción. Para la purga a baja presión, la etapa de purga está precedida por una etapa de reducción de presión o de despresurización (abreviada BD en la Figura 8). Para la purga a alta presión, la etapa de purga precede a la etapa de reducción de presión o de despresurización.

(c) Una etapa de regeneración - en la que se regenera el lecho de reacción con gas que contiene oxígeno a temperatura elevada, a presión ambiente. El lecho se debe purgar de forma suficiente de gases combustibles para permitir la introducción segura del gas que contiene oxígeno. Los gases que contienen oxígeno adecuados incluyen aire caliente y el gas efluente de otro recipiente de reacción durante la regeneración de hidrógeno con una concentración de oxígeno capaz de afectar a la regeneración. Como alternativa, un gran exceso de aire se puede co-quemar con combustible para generar una mezcla de gas combustible que contiene oxígeno en un proceso de coacción directa. La etapa de regeneración despoja el lecho de dióxido de carbono y lo recarga con oxígeno de modo que el lecho se dispone para someterse a una etapa de producción de hidrógeno en el futuro. Las temperaturas en el recipiente de reacción de hidrógeno y la temperatura del recipiente de reacción efluente pueden variar con el tiempo durante la etapa de regeneración. La concentración de oxígeno del efluente que deja el recipiente de reacción puede variar con el tiempo durante la etapa de regeneración. La etapa de regeneración se puede dividir en dos períodos: el primer período que se caracteriza por tener una concentración de oxígeno del efluente promediada en el tiempo relativamente baja y el segundo período que tiene una concentración de oxígeno del efluente promediada en el tiempo relativamente alta. El primer período se ilustra en la Figura 8 como Regen 1 y el segundo período, como Regen 2. La etapa de regeneración se puede caracterizar por una temperatura de regeneración que se define como la temperatura promediada en el tiempo del efluente del reactor durante la etapa de regeneración. Una etapa de purga puede seguir opcionalmente a la etapa de regeneración.

(d) Una etapa de represurización (abreviada R en la Figura 8) - en la que el lecho regenerado se presuriza a la presión de reacción. La represurización se puede realizar utilizando, por ejemplo, vapor de alta presión o una mezcla de alimentación de vapor/hidrocarburo.

La expresión "óxido metálico complejo" se define en el presente documento como un compuesto químico que comprende oxígeno y dos o más elementos que se consideran como metales en su estado puro no oxidado en condiciones ambientales normales. Los óxidos metálicos complejos pueden incluir, por ejemplo óxidos de metal, ternarios o cuaternarios que comprenden dos y tres elementos metálicos, respectivamente, en combinación con el oxígeno. En contraste con un óxido metálico complejo, un óxido metálico simple es una combinación de un solo elemento y oxígeno y se refiere generalmente como un óxido binario. Esta distinción entre óxidos complejos y simples se explica en más detalle con ilustraciones específicas en Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 2, págs. 729-735, Pergamon Press (1975).

Los materiales de óxido metálico complejo adecuados incluyen óxidos que comprenden dos o más elementos metálicos con la fórmula general $A_xB_yS_n$ en la que A es al menos un elemento metálico que tiene un estado de oxidación que varía de +1 a +3 ambos inclusive, en la que el elemento metálico es capaz de formar un carbonato de metal; x es un número del 1 al 10, ambos inclusive; B es al menos un elemento metálico que tiene un estado de oxidación que varía de +1 a +7 ambos inclusive, en la que B puede ser el mismo elemento en al menos dos estados de oxidación diferentes; y es un número de 1 a 10 ambos inclusive, y n representa un valor de tal modo que el óxido

metálico complejo se proporciona eléctricamente neutro. El carbonato del elemento metálico A puede estar formado por reacción de un óxido del elemento con dióxido de carbono en el que el óxido del elemento puede estar formado por reacción del elemento con el oxígeno del agua.

- 5 El material de óxido metálico complejo puede ser de una fórmula $A_xB_yS_n$ en la que A es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en elementos de los Grupos 1, 2 y 3, y los elementos lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos IUPAC, y B es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en elementos de los Grupos 4 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos IUPAC. Por ejemplo, B se puede seleccionar del grupo que consiste en vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, níquel, y mezclas de los mismos. El componente B puede comprender uno o más elementos metálicos, cada uno de los que puede formar óxidos que tienen al menos dos valencias diferentes. El elemento metálico se puede seleccionar del grupo que consiste en vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. Durante la etapa de producción de gas de hidrógeno, al menos una de las especies metálicas del componente B se puede reducir al estado metálico de valencia cero. Las especies metálicas del componente B que se pueden reducir al estado metálico durante la etapa de producción de hidrógeno incluyen, pero no se limitan a, hierro, cobalto, níquel y cobre.

Ejemplos de óxidos metálicos complejos específicos incluyen $Ca_2CO_2O_5$, Ca_2FeMnO_5 , $Ca_2Fe_2O_5$, $CaMnO_3$, $Ca_2Mn_2O_5$, y $CaMgFeMnO_5$. Los óxidos metálicos complejos pueden doparse con Pt, Pt/ZrO₂, Ni y/o NiO.

- 20 La preparación de óxidos metálicos complejos se conoce en la técnica. Por ejemplo, los óxidos metálicos complejos para la reformación de hidrocarburos con vapor se pueden preparar mediante el método precursor de carbonato tal como se describe por K. Vidyasagar *et al.* "A Convenient Route for the Synthesis of Complex Oxides Employing Solid-Solution Precursors", en *Química Inorgánica*. (23), 1984, 1206-1210 .

- 25 Los catalizadores del proceso de reformación de hidrocarburos con vapor adecuados convencionales son conocidos en la técnica e incluyen cualquier material eficaz para la reformación de metano o hidrocarburos superiores con vapor para producir hidrógeno. Por ejemplo, tales materiales pueden comprender uno o más componentes seleccionados de níquel, cobalto, hierro, cobre, cualquiera de los metales del grupo del platino (es decir, rutenio, osmio, rodio, paladio, platino, e iridio), y los óxidos de lo anterior, soportados sobre zirconio, alúmina y otros soportes adecuados. Ejemplos catalizadores del proceso de reformación de hidrocarburos con vapor incluyen, pero no se limitan a, platino al 1% sobre un soporte de óxido de circonio, platino al 1% sobre un soporte de alúmina, y rodio al 4% sobre un soporte de aluminato de litio. Si el catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor es un material de óxido de níquel o de óxido de cobalto soportado puede ser, por ejemplo, necesario al menos parcialmente a reducir el óxido en el metal o para activar el óxido con una alimentación de metano que contiene aproximadamente hidrógeno al 3%. Cuando esto ocurre en conjunto con la etapa de producción de hidrógeno (a), el material del catalizador se comporta en parte como un propio redoxide, proporcionando capacidad de transferencia de oxígeno y funcionalidad. Por ejemplo, si el catalizador es NiO, se reducirá a Ni durante la etapa de producción, por lo que actúa como un catalizador SMR. Durante la etapa de regeneración, el catalizador se reducirá a NiO por lo que funciona como un portador de oxígeno. Esta doble funcionalidad puede no estar presente para los catalizadores de metales nobles tales como Pt y Rh.

- Haciendo referencia de nuevo a la Figura 7, un gas de alimentación que contiene hidrocarburos caliente, por ejemplo, metano, gas natural, o gas natural de pre-reformado, fluye a través del conducto **11** a una presión en el intervalo de 200 a 800 psia y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200 °C a 250 °C. El gas de alimentación se puede precalentar en un intercambiador de calor (no mostrado). El gas de alimentación fluye a través de la válvula abierta **111** al conducto **101** y el vapor del proceso fluye a través del conducto **12** a través de la válvula abierta **112** al conducto **102**. El gas de alimentación se mezcla con vapor del proceso para formar una mezcla de alimentación de hidrocarburos-vapor que fluye a través del conducto **103** al recipiente de reacción de hidrógeno **1**. Los recipientes de reacción de hidrógeno se pueden construir utilizando medios y materiales conocidos en la técnica. Cuando el hidrocarburo es metano o gas natural pre-reformado, la relación molar de vapor con respecto al hidrocarburo puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1, y típicamente puede ser de aproximadamente 2:1. La relación molar de vapor con respecto al carbono puede ser mayor, y puede variar hasta aproximadamente 20:1 para hidrocarburos más pesados.

- 55 La mezcla de vapor-hidrocarburo se introduce en un intercambiador de calor (no mostrado) y se calienta además en su interior por intercambio de calor con una corriente de proceso caliente. La mezcla de vapor-hidrocarburo se puede calentar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 900 °C, y puede estar típicamente en el intervalo de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 750 °C. La mezcla caliente se introduce después a través del conducto **103** en el reactor **1**, que contiene un lecho que contiene una mezcla de material de óxido metálico complejo y un catalizador de reformación de vapor-hidrocarburo. La mezcla de alimentación reacciona en el lecho para formar principalmente hidrógeno y un sólido gastado que comprende un óxido-carbonato reducido.

- 65 El inventario de oxígeno químicamente enlazado disponible como reactivos, es decir, el oxígeno asociado con el óxido metálico complejo y reactivos de vapor, se pueden ajustar en el diseño del reactor de modo que la corriente del efluente del producto de reacción sale del reactor **1** a través del conducto **105** a una temperatura promediada en

5 el tiempo entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 750 °C. La corriente del efluente del producto de reacción fluye a través de la válvula abierta **121** y por el conducto **106** hasta un intercambiador de calor (no mostrado), en el que se enfría a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C por intercambio de calor indirecto con una corriente de la mezcla vapor-hidrocarburo entrante como se ha descrito anteriormente. La corriente del efluente del producto de reacción enfriada sale de un intercambiador de calor en la relación de intercambio de calor con gas de alimentación entrante (no mostrado) y se enfría además en intercambiadores de calor y/o calderas para producir una corriente del efluente de producto de reacción enfriada efluente a una temperatura típica de aproximadamente 40 °C.

10 La corriente del producto de reacción enfriada se puede purificar adicionalmente por adsorción de oscilación de presión (PSA). Los componentes retirados del hidrógeno por el sistema PSA incluyen típicamente dióxido de carbono, agua, metano y otros hidrocarburos sin reaccionar, y monóxido de carbono, y éstos se retiran como gas de desecho durante las etapas de despresurización y de purga utilizadas típicamente en los ciclos de proceso de PSA. Cualquiera de los ciclos y sistemas de PSA conocidos en la técnica se pueden utilizar en el proceso descrito en esta y en otras realizaciones de la invención. El gas residual contiene típicamente componentes combustibles y se puede utilizar como combustible en la planta.

20 La mezcla de material de óxido metálico complejo y catalizador de reformación de vapor-hidrocarburo en el reactor **1** tiene un inventario finito de oxígeno químicamente enlazado y una capacidad finita de quimisorción para el dióxido de carbono como el óxido-carbonato reducido. Una vez que cualquiera de éstos se ha agotado, la pureza y el rendimiento de hidrógeno en la corriente del efluente de producto de reacción que deja el reactor **1** a través del conducto **105** y **106** comenzarán a disminuir. El momento en que esto ocurre se puede determinar por análisis en tiempo real de la corriente por cualquier medio analítico conocido, tales como, por ejemplo, cromatografía de gases en línea, o por un tiempo de ciclo predeterminado. En este punto, el reactor **1** se prepara para la regeneración. El flujo de gas de alimentación y vapor se detiene mediante el cierre de las válvulas **111** y **112**. El flujo de gas producto se detiene por el cierre de la válvula **121** y el recipiente se despresuriza, abriendo la válvula **122**, permitiendo que el gas de purga fluya a través del conducto **107**. El gas de purga se puede utilizar como combustible, por ejemplo en una caldera (no mostrado).

30 La válvula **122** para el efluente de despresurización se cierra entonces y la válvula **123** para el efluente de purga se abre y el reactor **1** se purga con un gas de purga adecuado, tal como el efluente de otro recipiente de reacción sometido a regeneración, vapor o nitrógeno para eliminar hidrocarburos residuales desde el volumen vacío del reactor. Haciendo referencia a la Figura 8, el reactor **4** estará en su primer periodo de regeneración, cuando la concentración de oxígeno sea baja y el efluente del reactor **4** adecuado como un gas de purga. El efluente del recipiente de reacción **4**, que sale a través del conducto **405**, fluirá a través de la válvula abierta **424**, a través del conducto **409**, a través de la válvula abierta **425**, a través del conducto **142**, a través del conducto **114**, a través de la válvula abierta **127**, a través del conducto **104** y en el recipiente de reacción **1**. Después la purga con el efluente del gas de regeneración, la válvula **127** se cierra y la válvula **145** se abre para que el gas efluente de regeneración fluya a través del conducto **143** a otra parte del proceso que se utilizará posiblemente como un combustible. Como alternativa, si el vapor es el gas de purga deseado, el vapor para la purga se puede proporcionar por medio del conducto **102** mediante la apertura de la válvula **112**, y el vapor fluye a través del conducto **103** en el recipiente de reacción **1**. El gas efluente de purga sale del reactor **1** a través del conducto **105**, la válvula **123** y el conducto **108**. Desde el conducto **108**, el gas efluente de purga se puede utilizar como un combustible con o sin intercambio de calor adicional.

45 La Figura 7 muestra una disposición en la que los gases de alimentación, despresurización, purga, y de regeneración fluyen todos hacia arriba en el recipiente de reacción. Otras disposiciones de válvulas y conductos pueden permitir que uno o más de estos gases fluyan hacia abajo en el recipiente de reacción. Por ejemplo, el gas de alimentación y el gas de regeneración pueden fluir en dirección opuesta dentro del lecho.

50 La Regeneración del reactor **1** se inicia cerrando la válvula **123** y abriendo la válvula previamente cerrada **124** y la válvula **125**. La válvula **126** permanece cerrada. De acuerdo con la Figura 8, el recipiente de reacción **3** estará en un segundo período de regeneración en el que el efluente contendrá concentraciones relativamente altas de oxígeno. El aire a aproximadamente 15 a 50 psia y de 500 °C a 900 °C o aproximadamente de 700 °C a 800 °C, se proporciona a través del conducto **13**, a través del conducto **316**, la válvula **329**, el conducto **304** y en el recipiente de reacción **3**. El gas efluente de regeneración del recipiente de reacción **3** durante el segundo período de regeneración sale a través del conducto **305**, a través de la válvula abierta **324**, el conducto **309**, la válvula abierta **326** y en el conducto **141**. Desde el conducto **141**, el gas efluente de regeneración del recipiente de reacción **3** fluye a través del conducto **115**, la válvula **128**, el conducto **104** y en el recipiente de reacción **1**. El oxígeno en el gas efluente de regeneración regenera el material de óxido metálico complejo, y el gas de regeneración desorbe el dióxido de carbono previamente quimisorbido. El gas fuera de la regeneración empobrecido en oxígeno, rico en dióxido de carbono sale del reactor a través del conducto **105** a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C y típicamente de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 750 °C. El gas fuera de la regeneración empobrecida en oxígeno fluye después a través de la válvula abierta **124**, el conducto **109**, la válvula abierta **125**, el conducto **142**, la válvula abierta **145**, y el conducto **143**. Desde el conducto **143**, el gas se puede introducir en varios intercambiadores de calor (no mostrados) para recuperar calor.

A medida que el recipiente de reacción **3** completa la etapa de regeneración, las válvulas **326** y **128** se cierran. El gas de regeneración fresco del conducto **13** se introduce en un recipiente de reacción **1** a través del conducto **116**, la válvula abierta **129**, y el conducto **104**. El gas fuera de la regeneración empobrecido en oxígeno, rico en dióxido de carbono sale del reactor a través del conducto **105** fluye después a través de la válvula abierta **124**, el conducto **109**, la válvula abierta **125**, el conducto **142**, la válvula abierta **145**, y el conducto **143**. Del conducto **143**, el gas se puede introducir en varios intercambiadores de calor para recuperar el calor. De acuerdo con la Figura 8, una porción del gas fuera de la regeneración empobrecido en oxígeno, rico en dióxido de carbono del recipiente de reacción **1** se puede usar para purgar el recipiente de reacción **2**. El gas fuera de la regeneración empobrecido en oxígeno, rico en dióxido de carbono del recipiente de reacción **1** fluye a través del conducto **142**, del conducto **214**, de la válvula abierta **227**, del conducto **204** y en el recipiente de reacción **2**. Después de purgar el recipiente **2**, la válvula **227** se cierra.

Como se muestra en la Figura 2, después de un período de tiempo, la concentración de oxígeno en el gas efluente de regeneración del recipiente **1** se incrementará. Un sensor de oxígeno en-línea o un dispositivo equivalente (no mostrado) se puede incluir en el conducto **109** para medir la concentración de oxígeno que abandona el recipiente **1**. Las válvulas **125** y **126** se pueden abrir o cerrar dependiendo de la concentración de oxígeno medido en el conducto **109**. Como alternativa, la apertura y cierre de las válvulas **125** y **126** se puede programar para coincidir con la transición de la baja concentración de oxígeno a la alta concentración de oxígeno. Durante el primer período de regeneración, el efluente con concentración de oxígeno relativamente baja fluye a través de la válvula abierta **125** en el conducto **142**. Durante el segundo período de regeneración, el efluente con concentración de oxígeno relativamente alta fluye a través de la válvula abierta **126** en el conducto **141**. La concentración de oxígeno en la que el flujo del efluente conmuta entre la válvula **125** ó **126** es una cuestión de elección de diseño.

El efluente del gas de regeneración procedente del recipiente **1** durante el segundo período contiene oxígeno suficiente para la regeneración de otro lecho al comienzo de la regeneración. De acuerdo con la Figura 8, el recipiente **3** comienza a regenerarse mientras que el recipiente **1** está en el segundo período de regeneración. En este punto del ciclo, el efluente del gas de regeneración procedente del recipiente **1** fluye a través de la válvula abierta **126** al conducto **141**, a través del conducto **315**, de la válvula **328**, a través del conducto **304** y en el recipiente **3**.

Después de la regeneración sustancial del reactor **1** mediante la re-oxidación del óxido metálico complejo y la eliminación de dióxido de carbono quimisorbido, el recipiente de reacción se puede purgar con un gas inerte y represurizarse con vapor, gas de alimentación, o gas producto. Después de la represurización, el recipiente de reacción pasa a la etapa de producción y el ciclo se repite como se ha descrito anteriormente.

Los reactores **2**, **3**, y **4** se operan a través de las mismas etapas del ciclo descritas anteriormente para el recipiente de reacción **1**, pero los ciclos están escalonados, como se muestra en la Figura 8, de modo que operan para proporcionar un suministro continuo de gas producto enriquecido con hidrógeno.

En el momento apropiado, el gas de alimentación que contiene hidrocarburos fluye a través de las válvulas **111**, **211**, **311**, y **411** a los conductos **101**, **201**, **301**, y **401**, respectivamente. Se añade vapor a través de las válvulas **112**, **212**, **312**, y **412** a los conductos **102**, **202**, **302**, y **402**, respectivamente.

En el momento adecuado de acuerdo con la programación del ciclo en la Figura 8, el gas de alimentación del conducto **101** se mezcla con vapor del conducto **102** para formar una mezcla de alimentación hidrocarburo-vapor que fluye a través del conducto **103** al recipiente de reacción de hidrógeno **1**. El gas de alimentación del conducto **201** se mezcla con el vapor del conducto **202** para formar una mezcla de alimentación de hidrocarburo-vapor que fluye a través del conducto **203** al recipiente de reacción de hidrógeno **2**. El gas de alimentación del conducto **301** se mezcla con el vapor del conducto **302** para formar una mezcla de alimentación de hidrocarburo-vapor que fluye a través del conducto **303** al recipiente de reacción de hidrógeno **3**. El gas de alimentación del conducto **401** se mezcla con el vapor del conducto **402** para formar una mezcla de alimentación de hidrocarburo-vapor que fluye a través del conducto **403** al recipiente de reacción de hidrógeno **4**.

El efluente de los recipientes de reacción **1**, **2**, **3**, y **4** fluye a través de los conductos **105**, **205**, **305**, y **405**, respectivamente, y se dirige de acuerdo con la etapa del ciclo de los recipientes. El gas producto enriquecido en hidrógeno de los recipientes de reacción **1**, **2**, **3**, y **4** se alimenta a través de las válvulas **121**, **221**, **321**, y **421**, respectivamente a los conductos **106**, **206**, **306** y **406**, respectivamente. Durante la despresurización, el gas de purga de los recipientes de reacción **1**, **2**, **3**, y **4** se alimenta a través de las válvulas abiertas **122**, **222**, **322**, y **422**, respectivamente a los conductos **107**, **207**, **307**, y **407**, respectivamente. Durante la purga, el efluente del gas de purga de los recipientes de reacción **1**, **2**, **3**, y **4** se alimenta a través de válvulas **123**, **223**, **323**, y **423**, respectivamente a los conductos **108**, **208**, **308**, y **408**, respectivamente. Durante la regeneración, el gas efluente de regeneración de los recipientes de reacción **1**, **2**, **3**, y **4** se alimenta a través de las válvulas **124**, **224**, **324**, y **424**, respectivamente a los conductos **109**, **209**, **309**, y **409**, respectivamente.

El efluente del gas de regeneración de los recipientes de reacción **1**, **2**, **3**, y **4** durante un primer período que tiene baja concentración de oxígeno fluye a través de las válvulas **125**, **225**, **325**, y **425**; respectivamente al conducto **142**.

El efluente del gas de regeneración de los recipientes de reacción **1, 2, 3, y 4** durante un segundo período que tiene alta concentración de oxígeno fluye a través de las válvulas **126, 226, 326, y 426**, respectivamente al conducto **141**. Un conjunto adicional de válvulas y conductos se puede proporcionar si se desea para segmentar más de dos concentraciones de oxígeno.

5 Durante una fase inicial de la regeneración de los recipientes de reacción **1, 2, 3, y 4**, se introduce gas de regeneración a través del conducto **141**, que contiene el efluente del gas de regeneración de otro de los recipientes de reacción en una fase posterior de la regeneración. El efluente del gas de regeneración del conducto de gas **141** fluye a través de los conductos **115, 215, 315, y 415**, respectivamente, a las válvulas **128, 228, 328, y 428**, respectivamente, y de los conductos **104, 204, 304, y 404**, respectivamente, a los recipientes de reacción **1, 2, 3, y 4**, respectivamente. Después de la introducción del efluente del gas de regeneración de otro recipiente de reacción, se alimenta gas de regeneración fresco a través de conductos **116, 216, 316 y 416**, de las válvulas **129, 229, 329, y 429**, respectivamente, y de los conductos **104, 204, 304, y 404**, respectivamente, a los recipientes de reacción **1, 2, 3, y 4**. El efluente del gas de regeneración se puede mezclar también con el gas de regeneración fresco del conducto **13**.

El gas de purga se puede proporcionar a partir del vapor a través del conducto **12** o del efluente del gas de regeneración que tiene baja concentración de oxígeno a través del conducto **142**. Para el caso en que el gas de purga es vapor, el vapor se hace fluir a través de las válvulas abiertas **112, 212, 312, y 412**, a través de los conductos **102, 202, 302, y 402**, respectivamente, a través de los conductos **103, 203, 303, y 403**, respectivamente, a los recipientes de reacción **1, 2, 3, y 4**, respectivamente. Para el caso en que el gas de purga es el efluente del gas de regeneración de otro recipiente, el gas de purga se hace fluir a través del conducto **142** a través de los conductos **114, 214, 314, y 414**, a través de las válvulas **127, 227, 327 y 427**, respectivamente, a través de los conductos **104, 204, 304, y 404**, respectivamente, a los recipientes de reacción **1, 2, 3, y 4**, respectivamente.

En la Figura 8, las etapas de secuencia se desglosan además en segmentos. Un resumen de las válvulas abiertas para cada segmento correspondiente (AQ) se da en la Figura 9. Las válvulas abiertas en la Figura 9 corresponden al caso en que se utiliza el efluente del gas de regeneración como un gas de purga. Los recipientes de reacción **1 a 4** se operan, por tanto, en una secuencia por etapas entre la producción de hidrógeno y los modos de regeneración por la correcta operación de conmutación de las válvulas con la Figura 9.

Aunque se detalla utilizando un sistema que tiene de 4 recipientes de reacción, cualquier número adecuado de recipientes de reacción en paralelo se pueden utilizar en la operación por etapas para lograr una producción continua de hidrógeno en la práctica, la duración de la etapa de producción de hidrógeno que utiliza un óxido metálico especialmente complejo puede ser diferente a la duración de la etapa de regeneración. Por ejemplo, si la etapa de regeneración es el doble de la etapa de producción, una configuración que utiliza tres lechos paralelos se puede utilizar ventajosamente en la que dos lechos se están regenerando mientras que el tercer lecho se utiliza para la producción de hidrógeno.

Aunque se describe en detalle para una tecnología de producción de hidrógeno que utiliza óxidos metálicos, la invención se puede aplicar fácilmente en otras tecnologías de producción de hidrógeno que requieren regeneración, incluyendo las descritas en la patente de Estados Unidos N° 5.827.496 de Lyon, la Patente de Estados Unidos N° 6.682.838 de Stevens, la solicitud de Patente de Estados Unidos N° 10/771.919 de Hershkowitz *et al.*, la Patente de Estados Unidos N° 6.767.530 de Kobayashi *et al.*, la Patente de Estados Unidos N° 6.761.838 de Zeng *et al.* y la patente de Estados Unidos N° 6.506.510 de Sioui *et al.*, por ejemplo.

Otras realizaciones y ventajas de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de una consideración de la presente memoria descriptiva o de la implementación de la invención que se describe en el presente documento.

50

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un gas que contiene hidrógeno que comprende:

5 introducir un primer gas de alimentación que comprende al menos un hidrocarburo en el primer recipiente de reacción de hidrógeno;
 hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo en el primer recipiente de reacción de hidrógeno generando con ello un primer gas producto que comprende hidrógeno y degradando de este modo al menos parcialmente el primer material de empaquetamiento sólido;
 10 retirar el primer gas producto del primer recipiente de reacción de hidrógeno;
 introducir un primer gas de regeneración en el primer recipiente de reacción de hidrógeno regenerando con ello, al menos parcialmente, el primer material de empaquetamiento sólido y formando un primer gas efluente del primer gas de regeneración; e
 15 introducir el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y el gas de regeneración fresco en un segundo recipiente de reacción de hidrógeno que contiene un segundo material de empaquetamiento sólido regenerando con ello, al menos parcialmente, el segundo material de empaquetamiento sólido con el primer gas efluente o con una mezcla del primer gas efluente y del gas de regeneración fresco.

2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además:

20 introducir un segundo gas de alimentación que comprende el al menos un hidrocarburo en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno;
 hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno generando con ello un segundo gas producto que comprende hidrógeno y degradando con ello, al menos parcialmente, el segundo material de empaquetamiento sólido; y
 25 eliminar el segundo gas producto del segundo recipiente de reacción de hidrógeno.

3. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además introducir un primer gas de alimentación complementario que comprende vapor en el primer recipiente de reacción de hidrógeno.

30 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el primer gas de alimentación comprende además vapor.
 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el primer gas de alimentación comprende además al menos 50 ppbv de azufre y que comprende además depositar azufre en el primer material de empaquetamiento sólido.

35 6. El proceso de la reivindicación 5 que comprende además eliminar el azufre del primer material de empaquetamiento sólido haciendo reaccionar el primer gas de regeneración con el azufre para formar SO₂.

40 7. El proceso de la reivindicación 6, en el que el primer gas efluente se forma durante un primer período y durante un segundo período, en el que el primer gas efluente formado durante el primer período tiene una mayor concentración de SO₂ que el primer gas efluente formado durante el segundo período, y en el que el primer gas efluente introducido en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno se forma durante el segundo período.

8. El proceso de la reivindicación 1 en el que:

45 degradar al menos parcialmente el primer material de empaquetamiento sólido comprende depositar carbono sobre el primer material de empaquetamiento sólido durante la etapa de hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo en el primer recipiente de reacción de hidrógeno; y
 en el que regenerar al menos parcialmente el primer material de empaquetamiento sólido comprende la
 50 eliminación del carbono depositado en el primer material de empaquetamiento sólido haciendo reaccionar el primer gas de regeneración con el carbono depositado para formar dióxido de carbono.

9. El proceso de la reivindicación 2, en el que degradar al menos parcialmente el segundo material de empaquetamiento sólido comprende depositar carbono en el segundo material de empaquetamiento sólido Durante la etapa de hacer reaccionar al menos un hidrocarburo en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno; y que comprende además eliminar el carbono depositado en el segundo material de empaquetamiento sólido haciendo reaccionar el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y del gas de regeneración fresco con el carbono depositado en el segundo material de empaquetamiento sólido para formar dióxido de carbono.

60 10. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además introducir un segundo gas de regeneración en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno regenerando con ello, al menos parcialmente, el segundo material de empaquetamiento sólido y formando un segundo gas efluente del segundo gas de regeneración y en el que el segundo gas de regeneración comprende el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y del gas de regeneración fresco.

65 11. El proceso de la reivindicación 10 que comprende además:

- 5 purgar un tercer recipiente reacción de hidrógeno que contiene un tercer material de empaquetamiento sólido con el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y del gas de regeneración fresco para desplazar los componentes combustibles del tercer recipiente de reacción de hidrógeno; y retirar un efluente del gas de purga del tercer recipiente de reacción de hidrógeno.
- 10 12. El proceso de la reivindicación 11 en donde el primer gas efluente se forma durante un primer período y durante un segundo período que es posterior al primer período, en el que el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y del gas de regeneración fresco utilizado durante la etapa de purga del tercer recipiente de reacción de hidrógeno se forma durante el primer período; y en el que el primer gas efluente utilizado durante la etapa de regenerar, al menos parcialmente, el segundo material de empaquetamiento sólido se forma durante el segundo período.
- 15 13. El proceso de la reivindicación 10 que comprende además introducir el segundo gas efluente en un tercer recipiente que contiene un tercer material de empaquetamiento sólido.
- 20 14. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además:
purgar el segundo recipiente de reacción de hidrógeno con el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y del gas de regeneración fresco para desplazar los componentes combustibles del segundo recipiente de reacción de hidrógeno; y retirar un efluente del gas de purga del segundo recipiente de reacción de hidrógeno.
- 25 15. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además:
purgar el primer recipiente de reacción hidrógeno con un primer gas de purga para desplazar los componentes combustibles del primer recipiente de reacción de hidrógeno; y retirar un efluente del gas de purga del primer recipiente de reacción de hidrógeno.
- 30 16. El proceso de la reivindicación 15 que comprende además:
antes de purgar el primer recipiente de reacción de hidrógeno despresurizando, al menos parcialmente, el primer recipiente de reacción de hidrógeno; y retirar un gas de despresurización del primer recipiente de reacción de hidrógeno.
- 35 17. El proceso de la reivindicación 1, en el que regenerar al menos parcialmente el primer material de empaquetamiento sólido comprende hacer reaccionar el oxígeno contenido en el primer gas de regeneración con el primer material de empaquetamiento sólido.
- 40 18. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además hacer reaccionar un gas que contiene oxígeno con un combustible formando con ello el primer gas de regeneración.
- 45 19. El proceso de la reivindicación 1, en el que regenerar al menos parcialmente el primer material de empaquetamiento sólido comprende hacer reaccionar un combustible y oxígeno calentando con ello el primer material de empaquetamiento sólido.
- 50 20. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos uno del primer material de empaquetamiento sólido y del segundo material de empaquetamiento sólido comprende al menos uno de un óxido metálico complejo, un catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor, un material cerámico que conduce iones de oxígeno, un catalizador de oxidación parcial de hidrocarburos, y un catalizador de craqueo de hidrocarburos.
- 55 21. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos uno del primer recipiente de reacción hidrógeno y del segundo recipiente de reacción hidrógeno comprende además al menos uno de un material de fijación de dióxido de carbono y un sólido refractario para el intercambio de calor regenerativo.
- 60 22. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además hacer reaccionar el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y el gas de regeneración fresco con un combustible en una cámara de combustión.
- 65 23. El proceso de la reivindicación 1, en el que el primer gas de regeneración comprende oxígeno, comprendiendo además el proceso:
introducir un primer gas de regeneración complementario que comprende un primer combustible; y hacer reaccionar al menos una porción del primer combustible con sólo una porción del oxígeno en el primer gas de regeneración calentando con ello el primer material de empaquetamiento sólido, regenerando con ello al menos parcialmente el primer material de empaquetamiento sólido y formando el primer gas efluente que comprende oxígeno sin reaccionar del primer gas de regeneración.

24. El proceso de la reivindicación 23 que comprende además introducir un segundo gas de regeneración complementario que comprende un segundo combustible en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno; y hacer reaccionar al menos una porción del segundo combustible con al menos una porción del oxígeno sin reaccionar en el primer gas efluente o en una mezcla del primer gas efluente y el gas de regeneración fresco introducido en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno, calentando con ello el segundo material de empaquetamiento sólido, regenerando así al menos parcialmente el segundo material de empaquetamiento sólido.

25. El proceso de la reivindicación 1, en el que el primer material de empaquetamiento sólido comprende un óxido metálico complejo y un catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor, y en el que el primer gas de regeneración comprende oxígeno, y en el que regenerar al menos parcialmente el primer material de empaquetamiento sólido comprende regenerar al menos parcialmente el óxido metálico complejo en el primer recipiente de reacción de hidrógeno, y en el que regenerar al menos parcialmente el segundo material de empaquetamiento sólido comprende regenerar al menos parcialmente el óxido metálico complejo en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno, comprendiendo además el proceso:

terminar la introducción del primer gas de alimentación en la etapa de introducir el primer gas de regeneración;
introducir un segundo gas de alimentación que comprende al menos un hidrocarburo y vapor en un segundo recipiente de reacción de hidrógeno que contiene un segundo material de empaquetamiento sólido que comprende el óxido metálico complejo y el catalizador de reformación de hidrocarburos con vapor;
hacer reaccionar el segundo gas de alimentación en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno generando de este modo un segundo gas producto que comprende hidrógeno y degradar con ello, al menos parcialmente, el segundo material de empaquetamiento sólido;
retirar el segundo gas producto del segundo recipiente de reacción de hidrógeno;
terminar la introducción del segundo gas de alimentación antes de la etapa de introducir el primer gas efluente o una mezcla del primer gas efluente y del gas de regeneración fresco en el segundo recipiente de reacción de hidrógeno;
y
repetir las etapas en una forma cíclica.

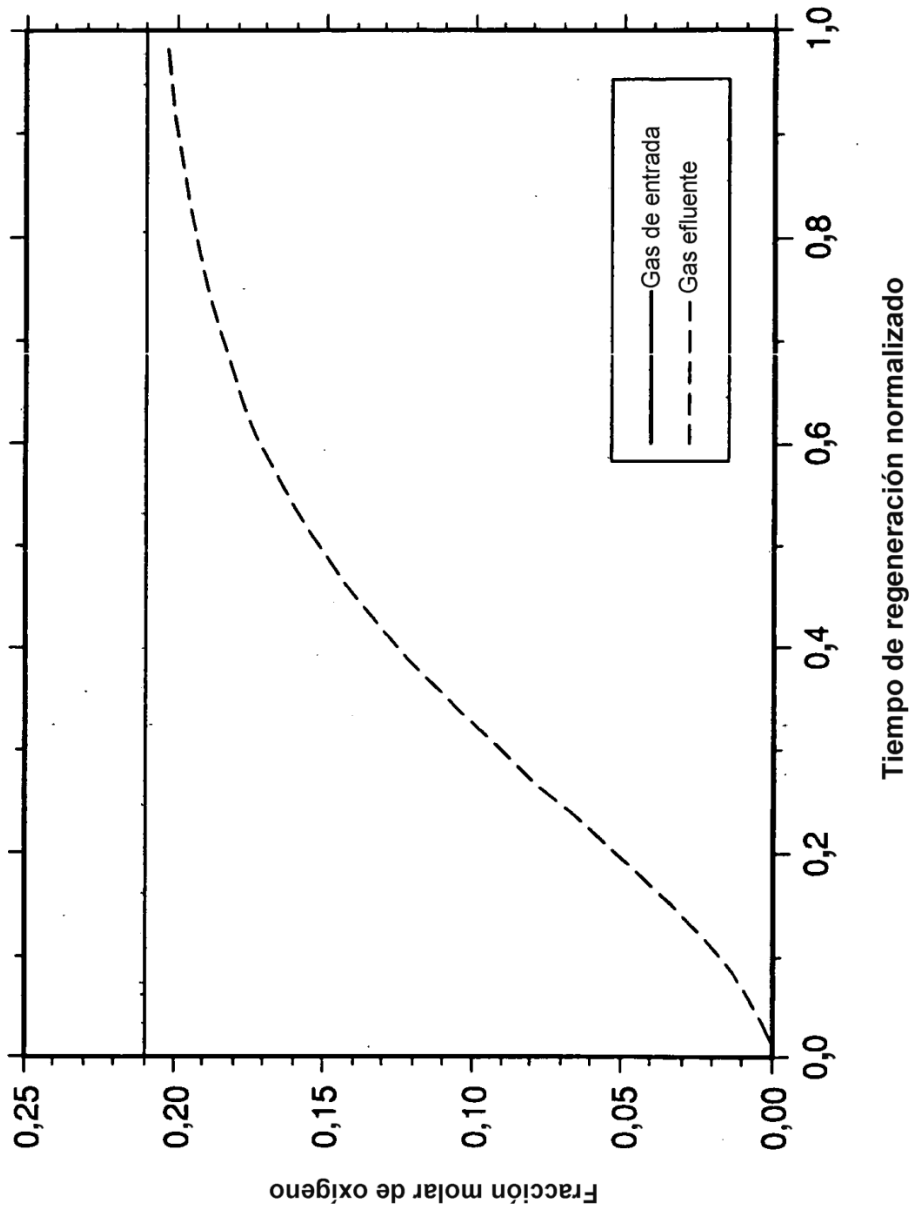


FIG. 1

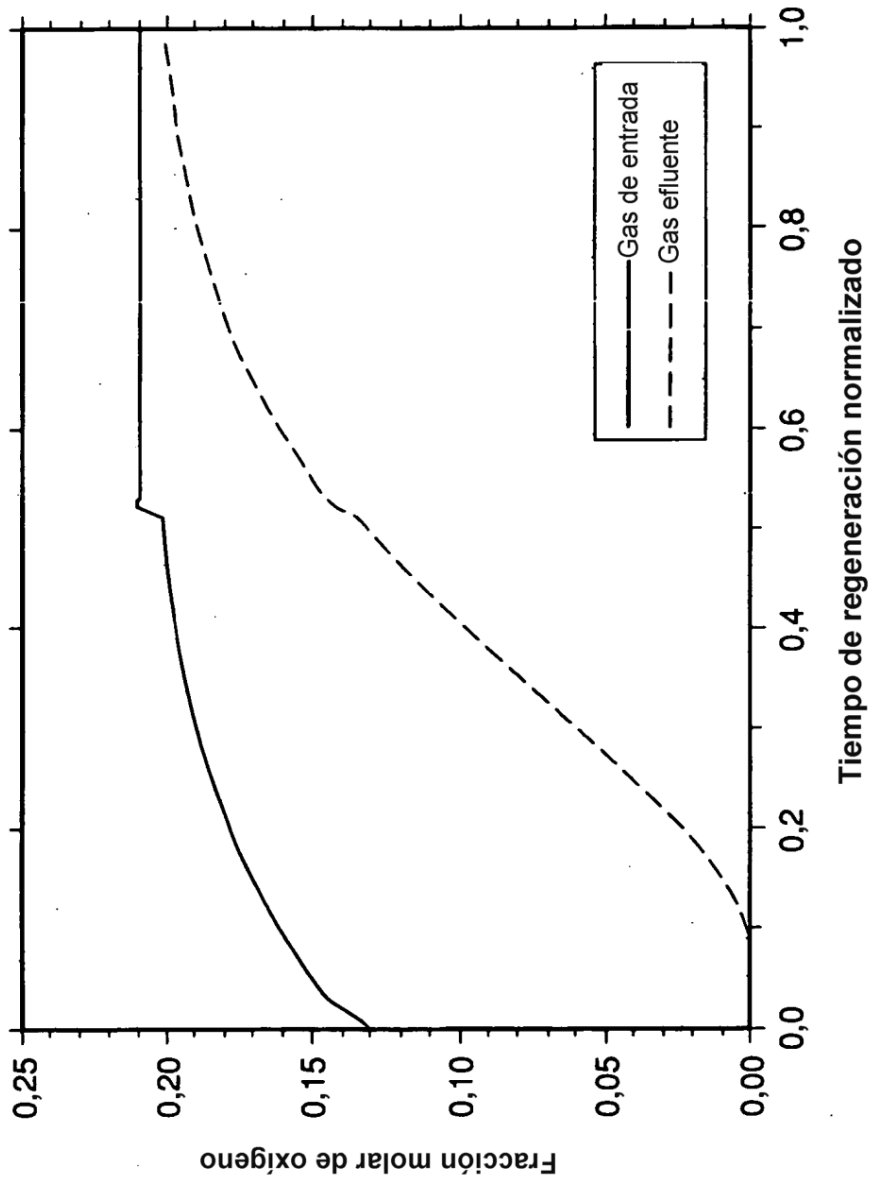


FIG. 2

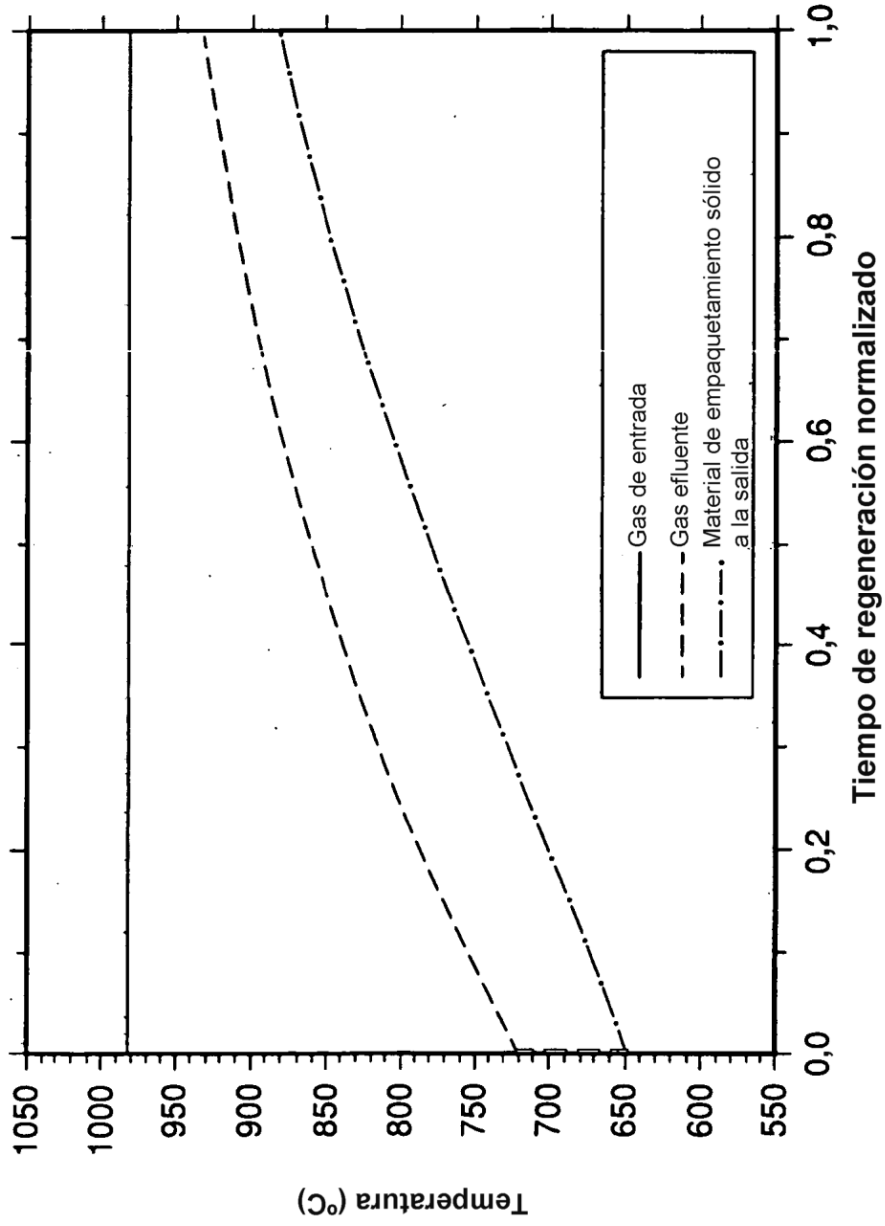


FIG. 3

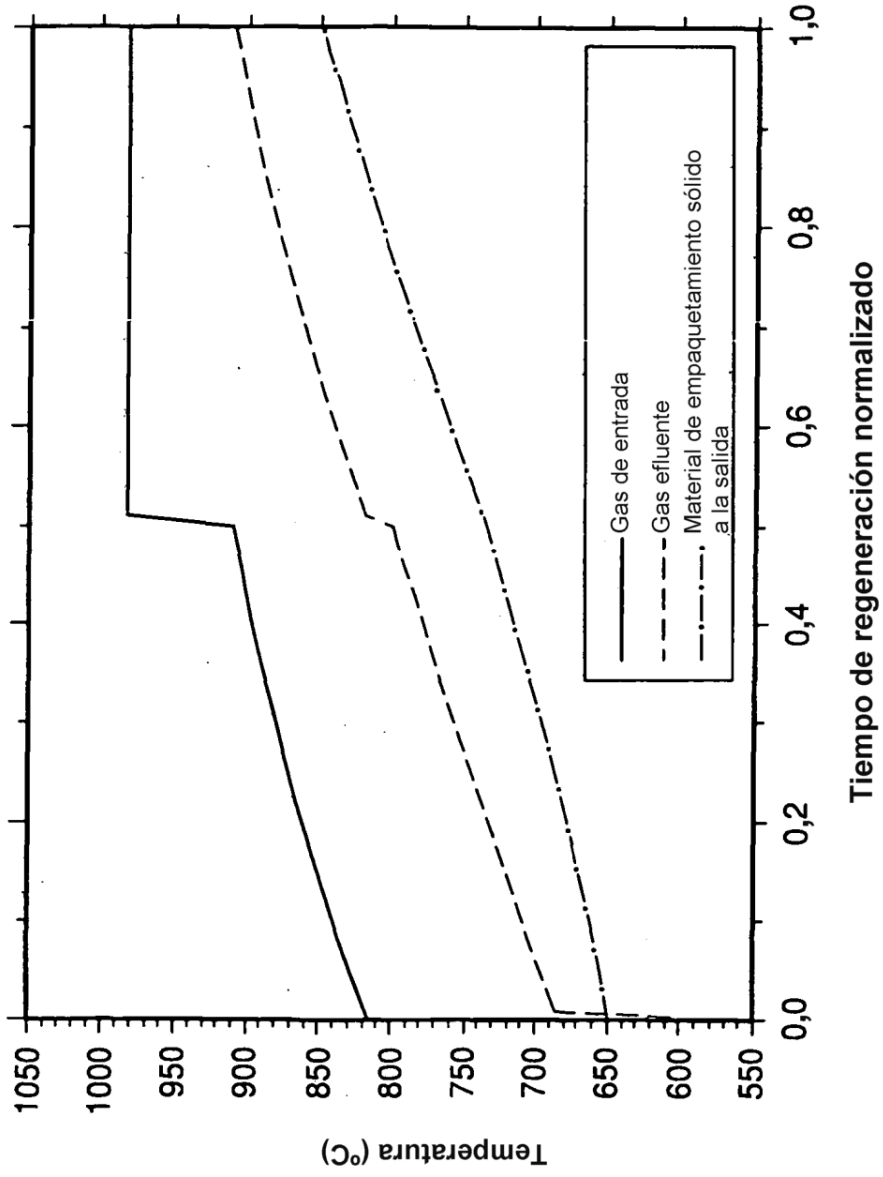


FIG. 4

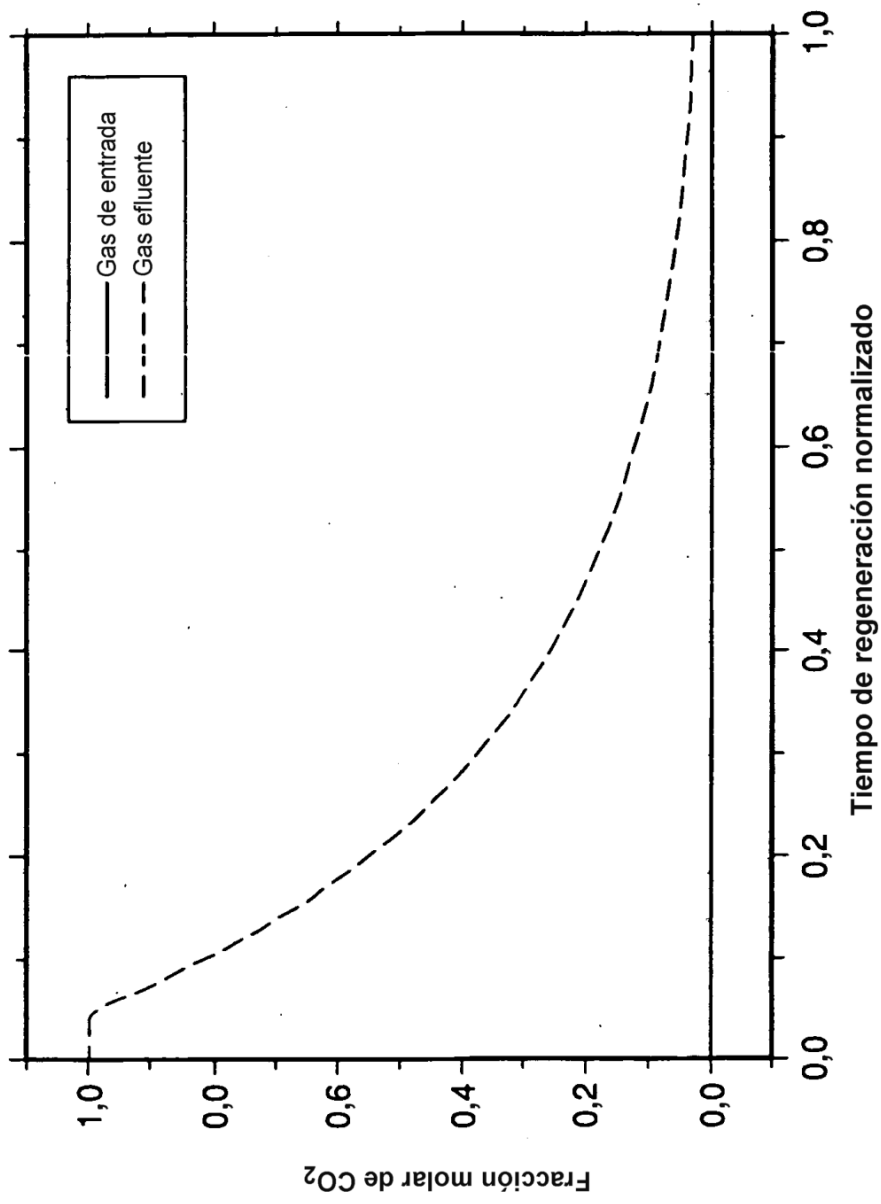


FIG. 5

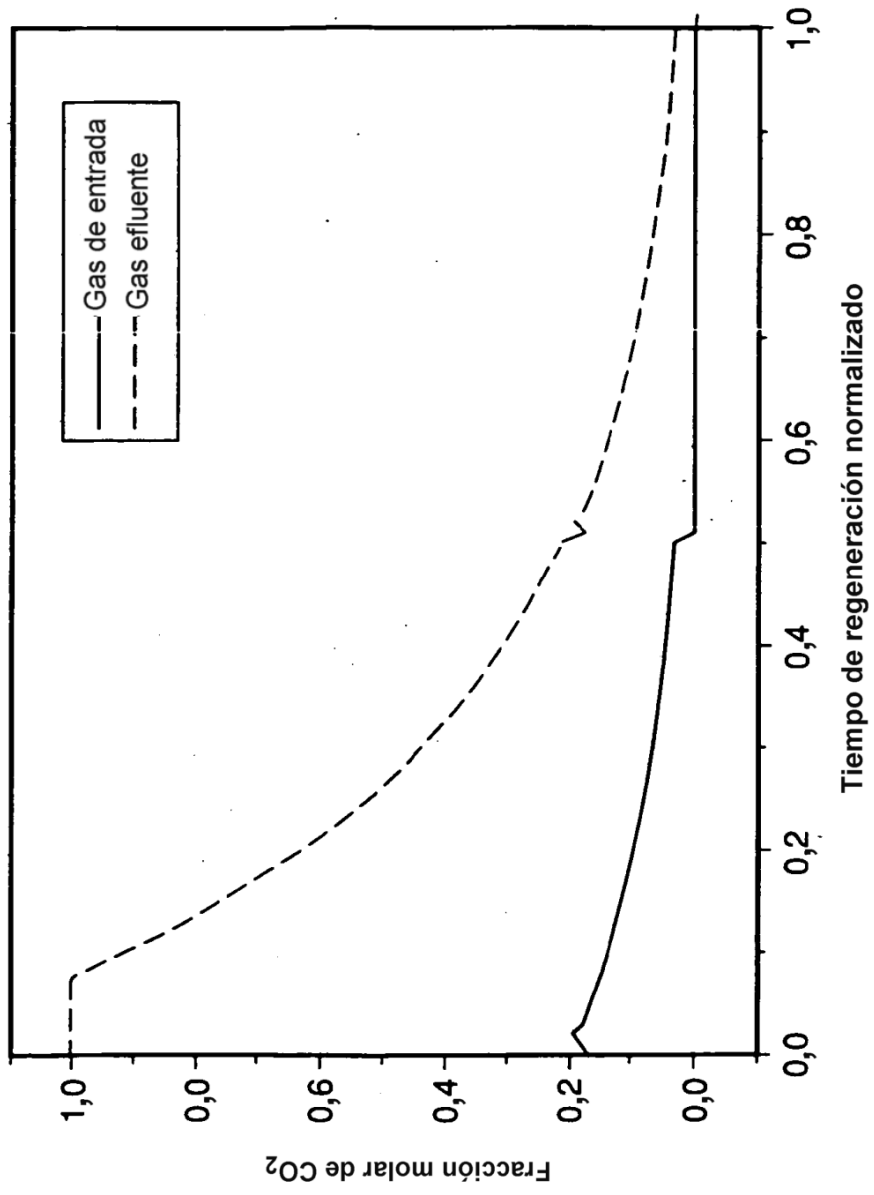
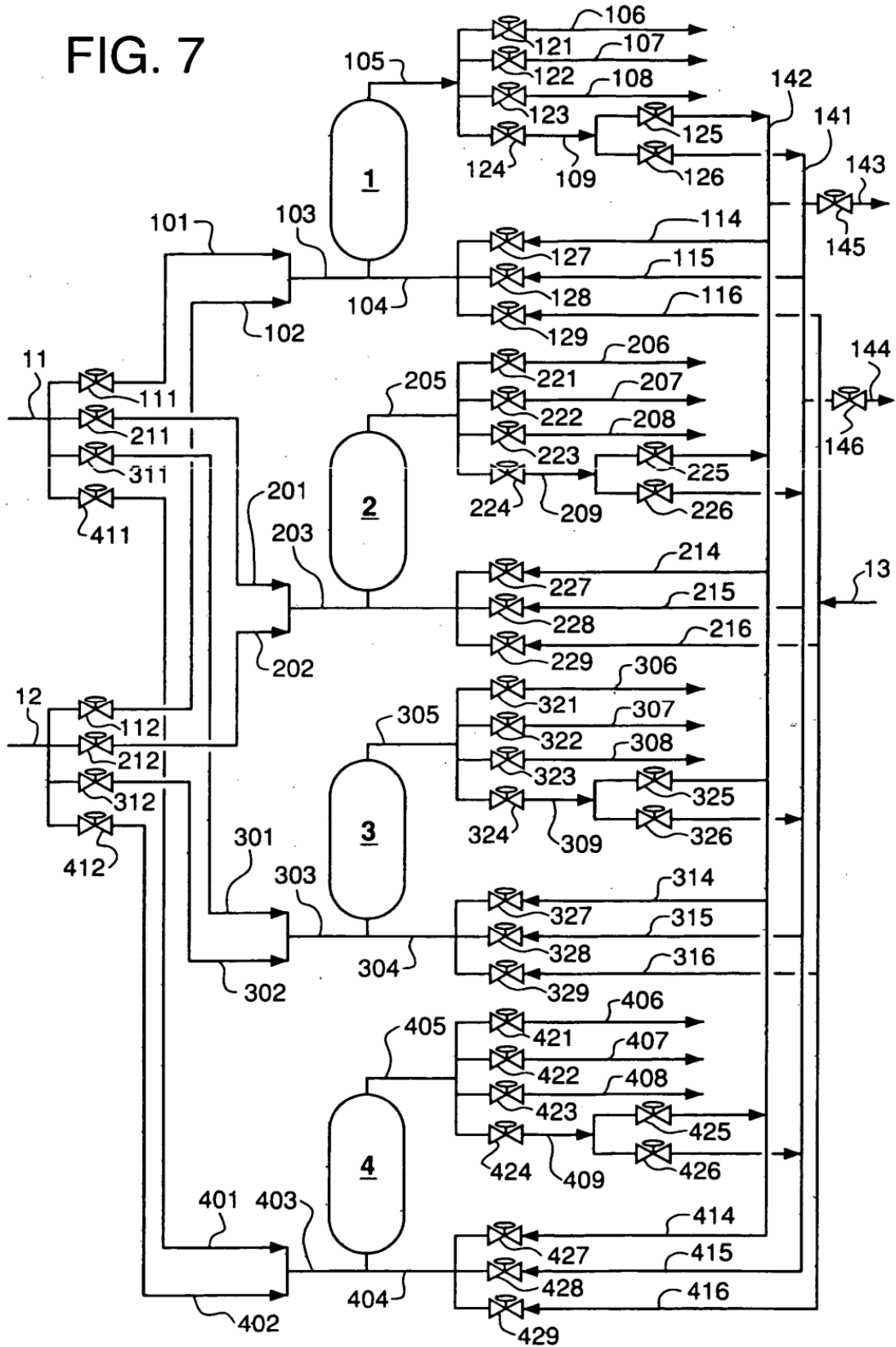


FIG. 6

FIG. 7



Recipiente	Segmento															
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	Q
1	Producción			B	P	Regen 1			Regen 2			Regen 2			R	
2	Regen 2			R	Producción			B			P	Regen 1				
3	Regen 1			Regen 2			R			Producción			B	P	Regen 1	
4	B	P	Regen 1			Regen 2			Regen 2			R	Producción			

Clave
P = Purga
BD = Despresurización
R = Represurización

FIG. 8

Segmento	Válvulas abiertas
A	111, 112, 121, 229, 224, 226, 329, 324, 325, 422, 145, 146
B	111, 112, 121, 229, 224, 226, 329, 324, 325, 423, 427, 146
C	111, 112, 121, 229, 224, 226, 329, 324, 325, 428, 424, 425, 145
D	111, 112, 121, 211, 212, 329, 324, 325, 429, 424, 425, 145
E	122, 211, 212, 221, 329, 324, 326, 429, 424, 425, 145, 146
F	123, 127, 211, 212, 221, 329, 324, 326, 429, 424, 425, 146
G	128, 124, 125, 211, 212, 221, 329, 324, 326, 429, 424, 425, 145
H	129, 124, 125, 211, 212, 221, 311, 312, 429, 424, 425, 145
I	129, 124, 125, 222, 311, 312, 321, 429, 424, 426, 145, 146
J	129, 124, 125, 223, 227, 311, 312, 321, 429, 424, 426, 146
K	129, 124, 125, 228, 224, 225, 311, 312, 321, 429, 424, 426, 145
L	129, 124, 125, 229, 224, 225, 311, 312, 321, 411, 412, 145
M	129, 124, 126, 229, 224, 225, 322, 411, 412, 421, 145, 146
N	129, 124, 126, 229, 224, 225, 323, 327, 411, 412, 421, 146
O	129, 124, 126, 229, 224, 225, 328, 324, 325, 411, 412, 421, 145
Q	111, 112, 229, 224, 225, 329, 324, 325, 411, 412, 421, 145

FIG. 9