

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 114**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/36** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**C01B 3/48** (2006.01)

**C01B 3/52** (2006.01)

**C01B 3/56** (2006.01)

**C10J 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08155921 .3**

96 Fecha de presentación: **08.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1992591**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2008**

54 Título: **Un método de producción de hidrógeno**

30 Prioridad:  
**08.05.2007 US 745706**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.10.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Snyder, Gregory David;  
Dimartino, Stephen Paul;  
Zagnoli, David Anthony y  
Stango, James Joseph**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 388 114 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

Un método de producción de hidrógeno.

## 5 ANTECEDENTES

La presente invención se refiere de manera general a la producción de hidrógeno y de manera más específica a un método para producir hidrógeno utilizando reformadores de vapor catalíticos y gasificadores.

10 El mejoramiento de petróleo pesado para transformarlo en productos más valiosos requiere usualmente grandes cantidades de hidrógeno. Tradicionalmente, este hidrógeno se genera haciendo reaccionar de manera catalítica gas natural y vapor en un así denominado reformador de metano con vapor (SMR, *Steam-Methane Reformer*). Más recientemente, las refinadoras involucradas en proyectos de mejoramiento están considerando la gasificación de coque de petróleo o de petróleo pesado como un medio más efectivo, en relación a los costes, para generar las grandes cantidades de hidrógeno requeridas. Este cambio está impulsado por el incremento en los costes del gas natural en comparación con el bajo coste de la materia prima para un gasificador.

15 En el reformado de metano con vapor, el gas natural u otra materia prima apropiada se mezcla con una cantidad apropiada de vapor de proceso y se calienta mientras fluye a través de tubos rellenos de catalizador contenidos en el seno del horno del reformador de metano con vapor. En los tubos del reformador, una parte del vapor de proceso y la mayor parte de la alimentación de gas natural se convierte en gas de síntesis (*syngas*), que contiene primariamente hidrógeno, monóxido de carbono y vapor que no ha reaccionado junto con cantidades más pequeñas de dióxido de carbono y metano que no ha reaccionado.

20 La corriente caliente de gases de síntesis de los tubos del reformador es enfriada para recuperar el valioso calor desperdiciado, que se utiliza para precalentar la alimentación y para generar el vapor necesario para el proceso de reformado con vapor. En la operación de enfriamiento, el efluente del reformador es generalmente transferido a través de uno o más lechos de catalizador de conversión de gas de agua con el fin de convertir la mayor parte del monóxido de carbono contenido en el gas de síntesis en hidrógeno adicional y dióxido de carbono. El gas de síntesis es enfriado hasta una temperatura cercana a la del ambiente para condensar vapor de exceso que no ha reaccionado con el fin de que pueda separarse de la corriente de hidrógeno en bruto antes de enviar la corriente a una unidad de adsorción por cambio de presión (PSA, *Pressure Swing Adsorption*) para la purificación del producto.

25 La unidad PSA produce una corriente de producto de hidrógeno purificado y un efluente de desorción de PSA o corriente de gas de cola. El gas de cola contiene hidrógeno no recuperado junto con otras impurezas contenidas en la alimentación de la unidad PSA, incluyendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y nitrógeno. Esta corriente de gas de cola es típicamente quemada como combustible en el horno del reformador de vapor con el fin de proporcionar la mayoría del calor necesario para generar la reacción de reformado endotérmica. Se proporciona calor adicional quemando asimismo un combustible suplementario tal como gas natural o gas de combustible de refinería. El gas caliente de chimenea generado en el horno del reformador de vapor es también enfriado para recuperar calor desperdiciado que se utiliza para precalentar la alimentación del reformador de vapor, generando vapor y precalentando el aire de combustión.

30 En los procesos de gasificación, se prepara una materia prima de hidrocarburos apropiados tales como carbón, coque de petróleo o petróleo pesado y se alimenta a uno o más gasificadores. En el tanque del gasificador, la materia prima es calentada y reacciona con oxígeno para generar un gas de síntesis que contiene de manera predominante monóxido de carbono e hidrógeno con cantidades más pequeñas de metano, dióxido de carbono, nitrógeno, argón, vapor y compuestos de azufre. El efluente del gasificador puede ser refrigerado a través de inyección directa de agua o puede ser enfriado mediante la generación de vapor en un equipo de recuperación de calor.

35 Debido a que el efluente del gasificador contiene una cantidad significativa de monóxido de carbono, la corriente de gas de síntesis es transferida a través de múltiples lechos de catalizador de conversión resistente a azufre para convertir una parte del monóxido de carbono en hidrógeno a través de la reacción de conversión del gas de agua.

40 El calor desperdiciado adicional generado por la reacción exotérmica de conversión se recupera en la sección de conversión. El gas de síntesis convertido se canaliza a continuación hacia una unidad de eliminación de gases ácidos (AGR, *Acid Gas Removal*) para la eliminación del azufre y el dióxido de carbono contenidos en el gas de síntesis. La corriente de hidrógeno en bruto de la unidad de eliminación de gases ácidos se alimenta a una unidad PSA para la purificación del producto de hidrógeno.

45 De manera alternativa, la unidad de eliminación de gases ácidos puede eliminar los compuestos de azufre, seguido de un convertidor del gas de agua, seguido de una unidad AGR y/o PSA de eliminación de dióxido de carbono.

50 Recientemente ha existido mucha actividad relacionada con la expansión de las operaciones de arenas petrolíferas canadienses, sobre todo para mejorar el betún o el petróleo pesado contenidos en las arenas petrolíferas para conseguir un petróleo en bruto sintético más valioso. Debido a que el proceso de mejoramiento consume

usualmente grandes cantidades de hidrógeno, las refinerías deben elegir entre el proceso de reformado de vapor o el proceso de gasificación como medios para producir el hidrógeno.

5 En el proyecto *Fort Hill Sturgeon Upgrader* de la empresa *Petro-Canada Oil Sands Inc.*, el refinador está planeando instalar reformadores de vapor alimentados con gas natural para proporcionar un suministro fiable de hidrógeno para la fase o fases iniciales de la expansión tal como se discute en el documento *Application for Approval of Fort Hills Sturgeon Upgrader, Vol. 1, Project Description, Section 2 Processing Facilities, subsection 2.5.2.7 Gasification Unit, December 2006*. Cuando la expansión progrese a fases subsiguientes y se disponga de petróleo pesado, asfalto o coque de petróleo, el refinador planea instalar gasificadores que suministren esencialmente todo el hidrógeno requerido para la expansión completa. La planta de hidrógeno por reformado de vapor construida en la Fase 1 se hará funcionar con el mínimo caudal para reducir la importación de gas natural. La unidad de Gasificación proporcionará el resto de los 410.000 Nm<sup>3</sup>/h de hidrógeno totales durante las Fases 2 y 3. Durante los tiempos de parada por mantenimiento de la unidad de gasificación y otras interrupciones en el funcionamiento, el funcionamiento de la planta de hidrógeno por reformado de vapor se intensificará para alcanzar la demanda de hidrógeno, lo que eliminará la necesidad de un tren de unidades de gasificación de reserva. La unidad de gasificación permite una recuperación y captura potenciales de dióxido de carbono en el futuro.

20 El problema asociado al funcionamiento del reformador de vapor catalítico incluso con bajadas severas de régimen consiste en que éste continuará consumiendo materia prima costosa tal como gas natural.

Sería deseable reducir el consumo de materia prima del reformador de vapor catalítico y/o materia prima utilizada como combustible durante las bajadas de régimen y/o bajadas severas de régimen del reformador de vapor catalítico.

25 El artículo "Hynol - an economical process for methanol production from biomass and natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emission", Dong Y. et. al., *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 22, no. 10-11, describe en referencia a la Figura 1 del mismo un proceso en el que se introduce biomasa como alimentación de un reactor de hidrogasificación para formar un efluente del gasificador, donde el efluente del gasificador y una corriente de gas natural (metano) se introducen como alimentación a una unidad de limpieza, donde el efluente de la unidad de limpieza se introduce como alimentación a un reformador de vapor, y el efluente del reformador de vapor se transfiere a un convertidor de metanol. Todo el efluente del gasificador se alimenta, a través de la unidad de limpieza, al reformador de metano con vapor, y el ratio de caudal de flujo entre la alimentación de biomasa y la alimentación de gas natural se fija en una razón 2:1. En el documento no existe ninguna discusión que aborde el funcionamiento cuando baja el régimen del reformador.

#### 35 BREVE SUMARIO

La presente invención se refiere a un método para producir hidrógeno que integra un reformador de vapor catalítico y un gasificador.

40 El método para producir hidrógeno incluye generar hidrógeno en un gasificador formando por ello un efluente del gasificador, y formar una mezcla que contiene hidrógeno y una primera alimentación del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente del gasificador. El método incluye adicionalmente: introducir el vapor, la materia prima del reformador catalítico y, de manera opcional, la mezcla que contiene hidrógeno en un reformador de vapor catalítico y generar hidrógeno en el reformador de vapor catalítico a un primer régimen de producción de hidrógeno formando por ello un efluente del reformador de vapor catalítico, en donde la mezcla que contiene hidrógeno se introduce con un primer caudal de flujo que puede ser cero; e introducir el vapor, la materia prima del reformador catalítico y la mezcla que contiene hidrógeno en el reformador de vapor catalítico y generar hidrógeno en el reformador de vapor catalítico con un segundo régimen de producción de hidrógeno, en donde la mezcla que contiene hidrógeno se introduce con un segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno. El segundo régimen de producción de hidrógeno tiene un valor de entre un 5% y un 50% del primer régimen de producción de hidrógeno y el segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno es mayor que el primero caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno, de tal manera que existe un mayor caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno hacia el reformador de vapor catalítico cuando se genera hidrógeno en el reformador de vapor catalítico con un segundo régimen de producción menor que cuando se genera hidrógeno en el reformador de vapor catalítico con un primer régimen de producción mayor.

El segundo régimen de producción de hidrógeno puede tener un valor de entre un 5% y un 40%, ó entre un 5% y un 25%, ó entre un 5% y un 15% del primer régimen de producción de hidrógeno.

60 El segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno puede tener un valor de entre un 25% y un 150% del segundo régimen de producción de hidrógeno.

65 El segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno puede superar en al menos 3x10<sup>4</sup> metros cúbicos normales (1x10<sup>6</sup> pies cúbicos normales) por día al primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno.

5 El paso de formar la mezcla que contiene hidrógeno y la primera alimentación del adsorbedor puede incluir introducir el efluente del gasificador en una primera unidad de conversión para formar un primer efluente de la unidad de conversión del efluente del gasificador, tomar una primera parte del primer efluente de la unidad de conversión para formar la mezcla que contiene hidrógeno, y tomar una segunda parte del primer efluente de la unidad de conversión para formar la primera alimentación del adsorbedor.

10 El paso de formar la mezcla que contiene hidrógeno y la primera alimentación del adsorbedor puede incluir introducir el efluente del gasificador en una primera unidad de conversión para formar un primer efluente de la unidad de conversión del efluente del gasificador, introducir el primer efluente de la unidad de conversión en una unidad de eliminación de gases ácidos para formar un efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos del primer efluente de la unidad de conversión, tomar una primera parte del efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos para formar la mezcla que contiene hidrógeno y tomar una segunda parte del efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos para formar la primera alimentación del adsorbedor.

15 El paso de formar la mezcla que contiene hidrógeno y la primera alimentación del adsorbedor puede incluir introducir el efluente del gasificador en una unidad de eliminación de gases ácidos para formar un efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos del efluente del gasificador, introduciendo el efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos en una primera unidad de conversión para formar un primer efluente de la unidad de conversión a partir del efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos, tomar una primera parte del efluente de la unidad de conversión para formar la mezcla que contiene hidrógeno, y tomar una segunda parte del primer efluente de la unidad de conversión para formar la primera alimentación del adsorbedor.

20 El método puede incluir adicionalmente introducir la primera alimentación del adsorbedor en un primer adsorbedor para formar un primer producto de hidrógeno y un primer efluente de desorción, e introducir al menos una parte del primer efluente de desorción en el reformador de vapor catalítico como al menos una parte de un combustible de reformador de vapor catalítico.

El combustible del reformador de vapor catalítico puede consistir esencialmente en el primer efluente de desorción.

30 El método puede incluir adicionalmente formar una segunda alimentación del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente del reformador de vapor catalítico, introducir la segunda alimentación del adsorbedor en un segundo adsorbedor formando por ello un segundo producto de hidrógeno y un segundo efluente de desorción, e introducir al menos una parte del segundo efluente de desorción en el reformador de vapor catalítico como una segunda parte del combustible del reformador de vapor catalítico.

35 El método puede incluir adicionalmente formar una segunda alimentación del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente del reformador de vapor catalítico, introducir la primera alimentación del adsorbedor y la segunda alimentación del adsorbedor en un adsorbedor común para formar un producto de hidrógeno y un efluente de desorción, e introducir al menos una parte del efluente de desorción en el reformador de vapor catalítico como una parte del combustible del reformador de vapor catalítico.

40 El paso de formar una segunda alimentación del adsorbedor puede incluir introducir el efluente del reformador de vapor catalítico en una segunda unidad de conversión para formar un efluente de la segunda unidad de conversión del efluente del reformador de vapor catalítico, y tomar al menos una parte del segundo efluente de la unidad de conversión para formar la segunda alimentación del adsorbedor.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE DIFERENTES VISTAS DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un esquema de una instalación apropiada para llevar a cabo el método.

#### 50 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los artículos indefinidos "un" y "una" tal como se utilizan en la presente memoria quieren decir uno (o una) o más de uno (o más de una) cuando se aplican a cualquier característica propia de la presente invención tal como se describe o se reivindica. La utilización de "un" y "una" no se limita en su significado a una única característica propia a no ser que dicho límite se establezca de modo específico. Los artículos definidos "el" y "la", cuando preceden a sustantivos o a frases sustantivas en singular o en plural, denotan una característica propia específica particular o unas características propias específicas particulares y pueden tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto en el que se utilicen. El adjetivo "cualquiera" significa uno, algunos, o todos de manera indiscriminada de cualquier cantidad.

60 Con propósito de simplicidad y claridad, se omiten descripciones detalladas de dispositivos, circuitos, y métodos que son bien conocidos con el fin de no complicar la descripción de la presente invención con detalles innecesarios.

La presente invención se refiere a un método para producir hidrógeno que integra un reformador de vapor catalítico y un gasificador.

65 El reformado de vapor catalítico, también llamado reformado de metano con vapor (SMR, *Steam Methane*

*Reforming*) o reformado con vapor, se define como cualquier proceso utilizado para convertir materia prima de reformado en gas de síntesis mediante reacción con vapor sobre un catalizador. El gas de síntesis, comúnmente llamado *syngas*, es una mezcla que incluye hidrógeno y monóxido de carbono.

5 Un reformador de vapor catalítico, también llamado reformador de metano con vapor, se define en la presente memoria como cualquier horno encendido utilizado para convertir materia prima que contiene hidrógeno y carbono elemental en gas de síntesis mediante reacción con vapor sobre un catalizador utilizando calor proporcionado por la combustión de un combustible. La materia prima puede ser gas natural, metano, nafta, propano, gas residual de refinera, o cualquier otra materia prima de reformado apropiada. Un reformador de vapor catalítico puede tener una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador a través de los cuales circula la mezcla de gases de alimentación del reformador para formar una mezcla de gases reformados que incluye hidrógeno. Tal como se utiliza en la presente memoria, pluralidad significa al menos dos. Los tubos del reformador que contienen catalizador han sido cargados con catalizadores apropiados conocidos en la técnica. Los catalizadores apropiados para reformar materia prima de reformador son conocidos en la técnica. Los materiales apropiados para fabricar tubos de reformador son conocidos en la técnica. Las temperaturas y presiones de funcionamiento apropiadas para un reformador de vapor catalítico son conocidas en la técnica.

20 Un gasificador, también llamado reactor de oxidación parcial, se define en la presente memoria como cualquier reactor en el que tiene lugar una oxidación parcial de una materia prima, convirtiéndose la materia prima en gas de síntesis. Los reactores de oxidación parcial son bien conocidos en la técnica, como también lo son las condiciones de reacción de oxidación parcial. Véanse, por ejemplo, los documentos de patente de EE. UU. N<sup>os</sup> 4.328.006, 4.959.080 y 5.281.243. La materia prima de un gasificador reacciona con un gas que contiene oxígeno, tal como el aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno casi puro, y un modificador de temperatura, tal como agua o vapor, en un gasificador para producir el gas de síntesis. El oxígeno se utiliza para oxidar parcialmente el carbono en la materia prima para formar monóxido de carbono primario y gas hidrógeno. El modificador de temperatura se utiliza para controlar la temperatura dentro del gasificador. De manera conjunta, el oxígeno y el modificador de temperatura pueden tener impacto en la composición del gas de síntesis. La materia prima para el gasificador puede ser coque de petróleo, betún o petróleo pesado de arenas asfálticas, carbón o cualquier otra materia prima apropiada conocida en la técnica.

30 Se describirá ahora el método con referencia a la Figura 1.

35 El método incluye generar hidrógeno en un gasificador 10 formando por ello un efluente 12 del gasificador. El método incluye adicionalmente formar una mezcla 32 que contiene hidrógeno y una alimentación 36 del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente 12 del gasificador. La mezcla 32 que contiene hidrógeno puede tomarse de cualquier ubicación aguas abajo del gasificador 10. La corriente 8 de alimentación incluye materia prima del gasificador, oxidante, y agua o vapor.

40 "Formar" puede incluir una combinación de varios pasos, como por ejemplo mezclar, hacer reaccionar, calentar, enfriar, comprimir, expandir, estrangular, separar, etc. Se forma una mezcla a partir de un primer gas y un segundo gas si la mezcla incluye uno o más elementos constituyentes del primer gas y uno o más elementos constituyentes del segundo gas. Por ejemplo, se forma una mezcla que incluye carbono elemental y/o hidrógeno elemental de un primer gas que contiene metano e hidrógeno elemental y/u oxígeno elemental de un segundo gas que contiene agua a partir del primer gas que contiene metano y el segundo gas que contiene agua. La mezcla puede incluir el elemento carbono y el elemento hidrógeno en forma de metano del primer gas que contiene metano y el elemento hidrógeno y el elemento oxígeno en forma de agua del segundo gas que contiene agua. O bien el primer gas que contiene metano y el segundo gas que contiene agua pueden hacerse reaccionar de tal manera que la mezcla incluye el elemento carbono del primer gas que contiene metano y el elemento oxígeno del segundo gas que contiene agua en forma de dióxido de carbono.

50 Se forma una primera mezcla de una segunda mezcla si la primera mezcla incluye uno o más constituyentes elementales de la segunda mezcla. Por ejemplo, una primera mezcla que incluye carbono elemental, hidrógeno elemental y oxígeno elemental en forma de dióxido de carbono e hidrógeno puede formarse a partir de una reacción de conversión de una segunda mezcla que incluye carbono elemental, hidrógeno elemental y oxígeno elemental en forma de monóxido de carbono y agua.

60 El paso de formar una mezcla 32 que contiene hidrógeno y una alimentación 36 del adsorbedor puede incluir introducir efluente 12 del gasificador en la unidad 20 de conversión para formar el efluente 22 de la unidad de conversión a partir del efluente 12 del gasificador, introducir el efluente 22 de la unidad de conversión en la unidad 30 de eliminación de gases ácidos para formar el efluente 34 de la unidad de eliminación de gases ácidos a partir del efluente 22 de la unidad de conversión, tomar una primera parte del efluente 34 de la unidad de eliminación de gases ácidos para formar la mezcla 32 que contiene hidrógeno, y tomar una segunda parte del efluente 34 de la unidad de eliminación de gases ácidos para formar la alimentación 36 del adsorbedor.

65 Una unidad de conversión puede incluir uno o más reactores de conversión en paralelo o en serie donde cada uno de ellos contiene varios catalizadores de conversión, donde cada uno de ellos es activo en diferentes intervalos de

temperatura. Pueden utilizarse disposiciones apropiadas de conversión de alta temperatura, conversión de temperatura media, y conversión de baja temperatura y pueden determinarse sin necesidad de una experimentación excesiva.

5 De manera alternativa, el paso de formar la mezcla 32 que contiene hidrógeno y la alimentación 36 del adsorbedor puede incluir introducir el efluente 12 del gasificador en la unidad 20 de conversión para formar el efluente 22 de la  
 10 unidad de conversión a partir del efluente 12 del gasificador, tomar una primera parte del efluente 22 de la unidad de conversión para formar la mezcla que contiene hidrógeno, y tomar una segunda parte del efluente 22 de la unidad de conversión para formar la alimentación 36 del adsorbedor. La primera parte del efluente de la unidad de conversión puede hacerse circular a través de la unidad 30 de eliminación de gases ácidos. La segunda parte del efluente de la unidad de conversión puede hacerse circular para otra unidad de eliminación de gases ácidos (no mostrada).

15 Se define un reactor de conversión como cualquier dispositivo en el que monóxido de carbono reacciona con agua para formar hidrógeno y dióxido de carbono en presencia de un catalizador. Puede utilizarse cualquier reactor de conversión apropiado y puede seleccionarse sin necesidad de una experimentación excesiva. Los reactores de conversión son bien conocidos en la técnica.

20 Una unidad de eliminación de gases ácidos es cualquier dispositivo o sistema para eliminar al menos una parte del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno, en caso de estar presente. Las unidades de eliminación de gases ácidos son bien conocidas en la técnica, como por ejemplo el tratamiento de gas amínico, el proceso Selexol (bajo licencia de UOP LLC), y el proceso Rectisol (bajo licencia de Lurgi AG).

25 El tratamiento de gas amínico se refiere a un grupo de procesos que utilizan soluciones acuosas de varias aminas para eliminar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de los gases. Se trata de una unidad de proceso común utilizada en refinerías, plantas petroquímicas, plantas de procesamiento de gas natural y otras industrias. Pueden utilizarse varias aminas, como por ejemplo monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metil dietanolamina (MDEA), diisopropilamina (DIPA), y diglicolamina (DGA).

30 El Selexol y el Rectisol son disolventes físicos que disuelven (absorben) los gases ácidos del gas. El disolvente Selexol es una mezcla de los dimetiléteres de polietilenglicol. El Rectisol utiliza metanol como disolvente.

Una persona experta en la técnica podrá elegir fácilmente una unidad de eliminación de gases ácidos apropiada.

35 La unidad 20 de conversión puede preceder a la unidad 30 de eliminación de gases ácidos, tal como se muestra, o bien la unidad 30 de eliminación de gases ácidos puede preceder a la unidad 20 de conversión.

40 El método incluye adicionalmente introducir la mezcla 32 que contiene hidrógeno en el reformador 50 de vapor catalítico a un primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno y generar hidrógeno en el reformador 50 de vapor catalítico a un primer régimen de producción de hidrógeno formando por ello el efluente 52 del reformador de vapor catalítico. El primer régimen de producción de hidrógeno puede corresponder aproximadamente con el régimen de producción máximo o con un régimen de producción nominal. Puede necesitarse una producción máxima antes de licenciar un gasificador o durante la reparación o mantenimiento de rutina de un gasificador. Para los propósitos de esta descripción, el régimen de producción de hidrógeno es el caudal  
 45 de flujo volumétrico de hidrógeno que abandona el reformador de vapor catalítico. El caudal de flujo volumétrico de hidrógeno puede determinarse sobre la base de una medida de la fracción molar de hidrógeno y del caudal de flujo volumétrico total.

50 El primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno puede ser cero. Puede que no exista flujo de la mezcla que contiene hidrógeno como alimentación del reformador de vapor catalítico para el primer régimen de producción de hidrógeno. El primer régimen de producción de hidrógeno puede corresponder a una condición en la que el gasificador todavía no está conectado a la corriente y por lo tanto no está disponible ninguna mezcla que contiene hidrógeno.

55 La alimentación 6 que incluye vapor y materia prima del reformador de vapor catalítico, de manera separada o como una mezcla de alimentación, se introduce en el reformador 50 de vapor catalítico. Todo o una parte del combustible 54 del reformador de vapor catalítico puede ser proporcionado por la corriente 4 de combustible. El combustible 54 del reformador de vapor catalítico se introduce en el reformador de vapor catalítico para proporcionar calor por combustión del combustible. El combustible 4 puede ser el mismo que la materia prima para la alimentación 6, como  
 60 por ejemplo gas natural. Pueden utilizarse otras corrientes de combustible diferentes para formar el combustible 54 del reformador de vapor catalítico para proporcionar calor por combustión. Las diversas corrientes pueden sumarse conjuntamente o circular de manera separada.

65 El método incluye adicionalmente introducir la mezcla 32 que contiene hidrógeno en el reformador 50 de vapor catalítico a un segundo caudal de flujo de la mezcla que contiene hidrógeno y generar hidrógeno en el reformador 50 de vapor catalítico a un segundo régimen de producción de hidrógeno. El segundo régimen de producción de

hidrógeno es menor que el primer régimen de producción de hidrógeno y puede corresponder a condiciones de bajada de régimen o bajada severa de régimen. El segundo régimen de producción de hidrógeno es de al menos un 5% y como máximo un 50%, y puede ser de al menos un 5% y como máximo un 40%, ó al menos un 5% y como máximo un 25%, ó al menos un 5% y como máximo un 15%, del primer régimen de producción de hidrógeno.

5 El método se caracteriza por un caudal de flujo volumétrico mayor de la mezcla 32 que contiene hidrógeno al entrar en el reformador 50 de vapor catalítico cuando se genera hidrógeno en el reformador 50 de vapor catalítico en el segundo régimen de producción de hidrógeno más pequeño que cuando se genera hidrógeno en el reformador 50 de vapor catalítico en el primer régimen de producción de hidrógeno más grande. El segundo régimen de producción  
10 de hidrógeno es menor que el primer régimen de producción de hidrógeno y el segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno es mayor que el primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno.

15 La mezcla 32 que contiene hidrógeno puede ser introducida en el reformador 50 de vapor catalítico junto con la materia prima y el vapor para generar hidrógeno mediante la reacción de reformado sobre un catalizador de reformado.

20 El segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno puede ser de al menos un 25% y como máximo un 150% del segundo régimen de producción de hidrógeno. El segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno puede superar en al menos  $3 \times 10^4$  metros cúbicos normales ( $1 \times 10^6$  pies cúbicos normales) por día al primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno. Las condiciones normales son 1 atmósfera de presión (1,01325 bares, 101,325 kPa) y 0°C (32°F).

25 El método puede incluir una o más de las siguientes características, tomadas en solitario o en cualquier combinación técnicamente posible.

30 El método puede incluir adicionalmente introducir la alimentación 36 del adsorbedor en el adsorbedor 40 para formar el producto 45 de hidrógeno y el efluente 42 de desorción, e introducir al menos una parte del efluente 42 de desorción en el reformador 50 de vapor catalítico como al menos una parte del combustible 54 del reformador de vapor catalítico. El efluente 42 de desorción puede proporcionar una parte o todo el combustible del reformador de vapor catalítico. El adsorbedor 40 puede ser cualquier tipo de sistema de adsorción apropiado, como por ejemplo un sistema de adsorción por cambio de presión (PSA, *Pressure Swing Adsorption*) o un sistema de adsorción por cambio de vacío (VSA, *Vacuum Swing Adsorption*). Los adsorbedores son conocidos en la técnica. El adsorbedor  
35 puede incluir múltiples tanques que contienen uno o más materiales adsorbentes apropiados para la separación del hidrógeno.

40 El efluente de desorción es comúnmente denominado gas de cola. El efluente de desorción es cualquier gas extraído del sistema del adsorbedor durante la desorción de un lecho de adsorción, por ejemplo durante una purga y/o una despresurización.

El combustible del reformador de vapor catalítico puede incluir esencialmente el efluente de desorción aguas abajo de un gasificador, significando esto que al menos un 95% del volumen de combustible del reformador de vapor catalítico es efluente de desorción de un adsorbedor que procesa efluente de un gasificador.

45 El método puede incluir adicionalmente formar la alimentación 68 del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente 52 del reformador de vapor catalítico, introduciendo la alimentación 68 del adsorbedor en el adsorbedor 70 formando por ello el producto 75 de hidrógeno y el efluente 72 de desorción, e introducir al menos una parte del efluente 72 de desorción en el reformador 50 de vapor catalítico como otra parte del combustible 54 del reformador de vapor catalítico.

50 El paso de formar la alimentación 68 del adsorbedor puede incluir introducir el efluente 52 del reformador de vapor catalítico en la unidad 60 de conversión para formar el efluente 62 de la unidad de conversión a partir del efluente 52 del reformador de vapor catalítico, y tomar al menos una parte del efluente 62 de la unidad de conversión para formar la alimentación 68 del adsorbedor.

55 El combustible del reformador de vapor catalítico puede incluir esencialmente el efluente 52 de desorción y el efluente 72 de desorción, significando esto que al menos un 95% del volumen del combustible del reformador de vapor catalítico es efluente de desorción de un adsorbedor que procesa efluente de un gasificador y efluente de desorción de un adsorbedor que procesa efluente de un reformador de vapor catalítico.

60 La unidad 60 de conversión puede incluir uno o más tanques que contienen varios catalizadores de conversión, donde cada uno de ellos es activo en diferentes intervalos de temperatura.

65 El método puede incluir introducir efluente 52 del reformador de vapor catalítico en la unidad 60 de conversión para formar el efluente 62 de la unidad de conversión a partir del efluente 52 del reformador de vapor catalítico, introducir el efluente 62 de la unidad reconversión en el adsorbedor 70 formando por ello el producto 75 de hidrógeno y el

efluente 72 de desorción, e introducir al menos una parte del efluente 72 de desorción en el reformador 50 de vapor catalítico como una parte del combustible 54 del reformador de vapor catalítico.

5 El gasificador y el reformador pueden utilizar un adsorbedor común. El método puede incluir adicionalmente formar la alimentación 68 del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente 52 del reformador de vapor catalítico, introduciendo la alimentación 36 del adsorbedor y el adsorbedor 68 en un adsorbedor común para formar el producto de hidrógeno y el efluente de desorción, e introducir al menos una parte del efluente de desorción en el reformador de vapor catalítico como una parte del combustible del reformador de vapor catalítico.

10 El paso de formar la alimentación 68 del adsorbedor puede incluir introducir el efluente 52 del reformador de vapor catalítico en la unidad 60 de conversión para formar el efluente 62 de la unidad de conversión a partir del efluente 52 del reformador de vapor catalítico, tomando al menos una parte del efluente 62 de la unidad de conversión para formar la alimentación 68 del adsorbedor.

15 El método puede emplear diversos esquemas de recuperación de calor. La recuperación de calor en reformadores de vapor catalítico y reactores de conversión es bien conocida en la técnica.

#### EJEMPLO

20 Se llevaron a cabo diversas simulaciones para mostrar los beneficios del presente método.

La Tabla 1 proporciona una estimación de la cantidad de gas natural que puede ahorrarse utilizando el presente método. Los valores mostrados en la columna para el "caso nominal" presentan una estimación de la cantidad de gas natural de alimentación y de combustible que se consumen para hacer funcionar el reformador de vapor catalítico (SMR) produciendo  $467 \times 10^4$  metros cúbicos estándar ( $165 \times 10^6$  pies cúbicos estándar) de hidrógeno por día. Los valores mostrados en la columna para el caso "bajada del régimen – 100% alimentación de gas natural" muestran una estimación de la cantidad de gas natural de alimentación y de combustible que se consumen para hacer funcionar el reformador de vapor catalítico produciendo solamente  $93 \times 10^4$  metros cúbicos estándar ( $33 \times 10^6$  pies cúbicos estándar) de hidrógeno por día, lo que representa una bajada de régimen hasta el 20% del régimen de producción nominal.

30 Los valores de la columna para el caso "bajada de régimen – hidrógeno de gasificador que contiene la mezcla de importación" en el caso "sin importación de gas de cola de PSA" muestran una estimación del consumo de gas natural de alimentación y de combustible asociado con el uso de  $71 \times 10^4$  metros cúbicos estándar ( $25 \times 10^6$  pies cúbicos estándar) por día de mezcla gaseosa que contiene hidrógeno del gasificador como una parte de la alimentación del reformador de vapor catalítico. Aunque el régimen de producción bruto de hidrógeno se reduce ligeramente en este caso de  $93$  a  $86,4 \times 10^4$  metros cúbicos estándar ( $33$  a  $30,5 \times 10^6$  pies cúbicos estándar) por día, la materia prima de gas natural se reduce en un 67%. La corriente de combustible de gas natural se reduce también prácticamente en un 10%.

40 Los valores de importación de mezcla que contiene hidrógeno son valores de poder calorífico superior (HHV, *Higher Heating Values*). Los valores de consumo de gas natural son valores de poder calorífico superior (HHV). Los valores de quemado del reformador son valores de poder calorífico inferior (LHV, *Lower Heating Values*).

45 La composición asumida de la mezcla que contiene hidrógeno del gasificador fue la siguiente: 93,0% H<sub>2</sub>; 2,0% CO<sub>2</sub>; 4,2% CO; 0,1% CH<sub>4</sub>; 0,2% Ar; 0,3% N<sub>2</sub>; y 0,2% H<sub>2</sub>O. Este flujo y esta composición dan lugar a una composición de H<sub>2</sub> del 80% correspondiente a una alimentación mezclada (incluyendo alimentación de gas natural). Los porcentajes se refieren a volumen.

50 Aunque la utilización de alguna cantidad de la mezcla que contiene hidrógeno producida en el gasificador como alimentación del reformador de vapor catalítico con el régimen disminuido dará lugar a un mayor régimen de alimentación del gasificador, el ahorro significativo de gas natural en el reformador de vapor catalítico compensará con creces el coste del aumento de materia prima del gasificador ya que el gasificador utiliza una materia prima de bajo valor.

55 Otro beneficio de este método es que el dióxido de carbono emitido en los gases de combustión del reformador de vapor catalítico se reduce.

60 Los valores de la columna para el caso "bajada de régimen – hidrógeno de gasificador que contiene la mezcla de importación" en el caso "importación de gas de cola de PSA" muestran una estimación del consumo de gas natural de alimentación y combustible asociado con el uso de  $71 \times 10^4$  metros cúbicos estándar ( $25 \times 10^6$  pies cúbicos estándar) por día de mezcla gaseosa que contiene hidrógeno del gasificador como una parte de la alimentación del reformador de vapor catalítico. Adicionalmente, 13,9 MW (47,5 MMBtu/h) (basados en poder calorífico inferior, LHV) del gas de cola de PSA del gasificador se queman en el reformador de vapor catalítico. Esto conlleva el beneficio de reducir el combustible de gas natural en régimen permanente del reformador de vapor catalítico en un 43%. Este método también reducirá adicionalmente las emisiones de dióxido de carbono del reformador de vapor catalítico.

65

5

Otro beneficio potencial de este método consiste en que puede mantenerse un ratio de bajada del régimen de quemado del gas de cola de PSA aceptable en los quemadores del reformador de vapor catalítico. En el ejemplo presentado, sin importación de gas de cola de PSA del gasificador, se necesitaría un ratio de bajada de régimen en el quemador de gas de cola del SMR de al menos 8:1. Esto puede reducirse a un ratio de 6:1 con importación de gas de cola, simplificando el diseño del quemador.

Se reduce la cantidad de vapor de exportación disponible utilizando el método.

TABLA 1

		Caso nominal	Bajada de régimen 100% alimentación de gas natural	Bajada de régimen – hidrógeno de gasificador que contiene la mezcla de importación	
				Sin importación de gas de cola de PSA	Importación de gas de cola de PSA
<b>Producción de H<sub>2</sub></b>					
Generación bruta	m <sup>3</sup> ×10 <sup>4</sup> /d	467	93	86,4	86,4
	(p <sup>3</sup> ×10 <sup>6</sup> /d)	(165)	(33)	(30,5)	(30,5)
<b>Mezcla que contiene H<sub>2</sub></b>	m <sup>3</sup> ×10 <sup>4</sup> /d	0	0	71	71
<b>Importada del gasificador</b>	(p <sup>3</sup> ×10 <sup>6</sup> /d)	(0)	(0)	(25)	(25)
	MW	0	0	96	96
	(MMBtu/h)	(0)	(0)	(329)	(329)
<b>Consumo de gas natural</b>					
Alimentación	Kg.mol/h	3166	638	206	206
	(lb.mols/h)	(6979)	(1406)	(454)	(454)
	MW	778	157	51	51
	(MMBtu/h)	(2653)	(535)	(173)	(173)
Combustible	Kg.mol/h	491	177	160	91
	(lb.mols/h)	1082	390	353	201
	MW	120	43	39	22
	(MMBtu/h)	(411)	(148)	(134)	(76)
Total	Kg.mol/h	3656	815	366	297
	(lb.mols/h)	(8061)	(1797)	(807)	(655)
	MW	898	200	90	73
	(MMBtu/h)	(3065)	(683)	(307)	(249)
<b>Vapor de exportación</b>					
Presión	MPa	4,3	4,3	4,3	4,3
	(psig)	(610)	(610)	(610)	(610)
Temperatura	°C	413	429	417	413
	(°F)	(775)	(804)	(783)	(776)
Caudal de flujo	Kg/h	143186	16715	13011	11226
	(lb/h)	(315670)	(36850)	(28684)	(24748)
<b>Quemado en reformador</b>					
Combustible en rég.perm.	MW	109	39	35	20

ES 2 388 114 T3

	(MMBtu/h)	(371)	(134)	(121)	(69)
Gas de cola PSA total (incl. Importado)	MW	264	55	33	47
	(MMBtu/h)	(902)	(187)	(112)	(160)
Gas de cola PSA importado	MW	0	0	0	14
	(MMBtu/h)	(0)	(0)	(0)	(48)
Total	MW	373	94	68	67
	(MMBtu/h)	(1273)	(321)	(233)	(229)

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a realizaciones o ejemplos específicos, no está limitada por ellos, sino que puede cambiarse o modificarse en unas u otras formas sin separarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones que acompañan.

5

## REIVINDICACIONES

1.- Un método para producir hidrógeno que comprende:

5 generar hidrógeno en un gasificador formando por ello un efluente del gasificador;  
 formar una mezcla que contiene hidrógeno y una primera alimentación del adsorbedor a partir de al menos  
 una parte del efluente del gasificador;  
 introducir vapor, materia prima de reformador catalítico, y de manera opcional la mezcla que contiene  
 hidrógeno en un reformador de vapor catalítico y generar hidrógeno en el reformador de vapor catalítico a un  
 10 primer régimen de producción de hidrógeno formando por ello un efluente del reformador de vapor catalítico,  
 en el que el régimen de producción de hidrógeno es el caudal de flujo volumétrico de hidrógeno que  
 abandona el reformador de vapor catalítico, y en el que la mezcla que contiene hidrógeno se introduce con un  
 primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno que puede ser cero; y  
 15 introducir vapor, materia prima de reformador catalítico, y la mezcla que contiene hidrógeno en un reformador  
 de vapor catalítico y generar hidrógeno en el reformador de vapor catalítico a un segundo régimen de  
 producción de hidrógeno, en el que la mezcla que contiene hidrógeno se introduce con un segundo caudal de  
 flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno;  
 en el que el segundo régimen de producción de hidrógeno tiene un valor de entre un 5% y un 50% del primer  
 20 régimen de producción de hidrógeno y en el que el segundo caudal de flujo volumétrico de la mezcla que  
 contiene hidrógeno es mayor que el primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno,  
 de tal manera que existe un mayor caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno hacia el  
 reformador de vapor catalítico cuando se genera hidrógeno en el reformador de vapor catalítico a un segundo  
 régimen de producción de hidrógeno más pequeño que cuando se genera hidrógeno en el reformador de  
 vapor catalítico a un primer régimen de producción de hidrógeno más grande.

25 2.- El método de la reivindicación 1 en el que el segundo régimen de producción de hidrógeno tiene un valor de  
 entre un 5% y un 25% del primer régimen de producción de hidrógeno.

30 3.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el segundo caudal de flujo  
 volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno tiene un valor de entre un 25% y un 150% del segundo caudal de  
 flujo volumétrico de hidrógeno que abandona el reformador catalítico.

35 4.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el segundo caudal de flujo  
 volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno supera en al menos  $3 \times 10^4$  metros cúbicos normales ( $1 \times 10^6$  pies  
 cúbicos normales) por día al primer caudal de flujo volumétrico de la mezcla que contiene hidrógeno.

5.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el paso de formar la mezcla que  
 contiene hidrógeno y la primera alimentación del adsorbedor comprende:

40 introducir el efluente del gasificador en una primera unidad de conversión para formar un primer efluente de la  
 unidad de conversión a partir del efluente del gasificador;  
 tomar una primera parte del primer efluente de la unidad de conversión para formar la mezcla que contiene  
 hidrógeno; y  
 45 tomar una segunda parte del primer efluente de la unidad de conversión para formar la primera alimentación  
 del adsorbedor.

6.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el paso de formar la mezcla que contiene  
 hidrógeno y la primera alimentación del adsorbedor comprende:

50 introducir el efluente del gasificador en una primera unidad de conversión para formar un primer efluente de la  
 unidad de conversión a partir del efluente del gasificador;  
 introducir el primer efluente de la unidad de conversión en una unidad de eliminación de gases ácidos para  
 formar un efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos a partir del primer efluente de la unidad de  
 conversión;  
 55 tomar una primera parte del efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos para formar la mezcla que  
 contiene hidrógeno; y  
 tomar una segunda parte del efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos para formar la primera  
 alimentación del adsorbedor.

60 7.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el paso de formar la mezcla que contiene  
 hidrógeno y la primera alimentación del adsorbedor comprende:

introducir el efluente del gasificador en una unidad de eliminación de gases ácidos para formar un efluente de  
 la unidad de eliminación de gases ácidos a partir del efluente del gasificador;  
 65 introducir el efluente de la unidad de eliminación de gases ácidos en una primera unidad de conversión para  
 formar un primer efluente de la unidad de conversión a partir del efluente de la unidad de eliminación de

- gases ácidos;  
tomar una primera parte del primer efluente de la unidad de conversión para formar la mezcla que contiene hidrógeno; y  
tomar una segunda parte del primer efluente de la unidad de conversión para formar la primera alimentación del adsorbedor.
- 5
- 8.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además:
- 10
- introducir la primera alimentación del adsorbedor en un primer adsorbedor para formar un primer producto de hidrógeno y un primer efluente de desorción; e  
introducir al menos una parte del primer efluente de desorción en el reformador de vapor catalítico como al menos una parte de un combustible del reformador de vapor catalítico.
- 15
- 9.- El método de la reivindicación 8 en el que al menos un 95% del volumen del combustible del reformador de vapor catalítico es el primer efluente de desorción.
- 10.- El método de la reivindicación 8 que comprende además:
- 20
- formar una segunda alimentación del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente del reformador de vapor catalítico;  
introducir la segunda alimentación del adsorbedor en un segundo adsorbedor formando por ello un segundo producto de hidrógeno y un segundo efluente de desorción; e  
introducir al menos una parte del segundo efluente de desorción en el reformador de vapor catalítico como una segunda parte del combustible del reformador de vapor catalítico.
- 25
- 11.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende además:
- 30
- formar una segunda alimentación del adsorbedor a partir de al menos una parte del efluente del reformador de vapor catalítico;  
introducir la primera alimentación del adsorbedor y la segunda alimentación del adsorbedor en un primer adsorbedor para formar un producto de hidrógeno y un efluente de desorción; e  
introducir al menos una parte del efluente de desorción en el reformador de vapor catalítico al menos como una parte del combustible del reformador de vapor catalítico.
- 35
- 12.- El método de la reivindicación 10 ó de la reivindicación 11 en el que el paso de formar la segunda alimentación del adsorbedor comprende:
- 40
- introducir el efluente del reformador de vapor catalítico en una segunda unidad de conversión para formar un segundo efluente de la unidad de conversión a partir del efluente del reformador de vapor catalítico; y  
tomar al menos una parte del segundo efluente de la unidad de conversión para formar la segunda alimentación del adsorbedor.

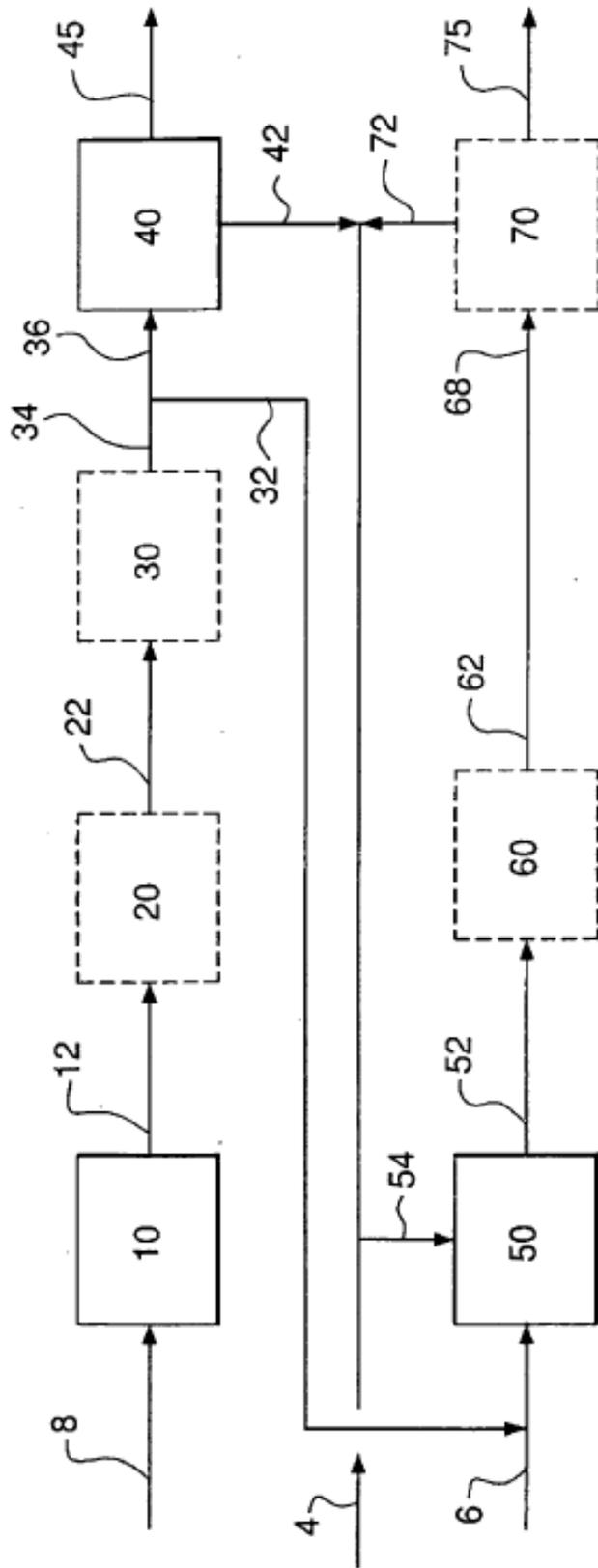


FIG. 1