(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 388 210**

(51) Int. Cl.:
C01B 3/32 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09290153 .7**
(96) Fecha de presentación: **03.03.2009**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2107043**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

(54) Título: **Procedimiento de producción de hidrógeno de alta integración térmica mediante reformado de una carga hidrocarbonada**

(30) Prioridad:
28.03.2008 US 57591

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2012

(73) Titular/es:
IFP ENERGIES NOUVELLES
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR

(72) Inventor/es:
Giroudiere, Fabrice y
Boyer, Christophe

(74) Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 388 210 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

Procedimiento de producción de hidrógeno de alta integración térmica mediante reformado de una carga hidrocarbonada

Campo de la invención

La presente invención se sitúa en el campo de la producción de hidrógeno mediante el reformado de una carga hidrocarbonada.

El hidrógeno se utiliza como materia prima en numerosas aplicaciones químicas. Es un combustible alternativo que permite alimentar, por ejemplo, las pilas de combustible. Estas se han vuelto absolutamente imprescindibles en este campo ya que aportan una respuesta a la producción de energía no contaminante.

Se utilizan diferentes procedimientos para la producción de hidrógeno a partir de un combustible hidrocarbonado:

- la oxidación parcial (POX por Partial Oxydation en la terminología anglosajona) es una reacción exotérmica muy a menudo catalizada que produce hidrógeno (H_2) por la reacción entre la carga y el oxígeno (O_2) que contiene, por ejemplo, el aire:
  en el caso del metano, por ejemplo:

$$CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2$$

Esta reacción hay que diferenciarla de la oxidación total (TOX por Total Oxydation) que no produce hidrógeno:
en el caso del metano, por ejemplo:

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO2 + 2\ H_2O$$

- el reformado con vapor (SMR por Steam Reforming en la terminología anglosajona) es una reacción endotérmica también catalítica que produce hidrógeno por la reacción de la carga con agua (H_2O):
  en el caso del metano, por ejemplo:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$$

- el reformado autotérmico (ATR por Autothermal Reforming en la terminología anglosajona) es la unión de la reacción de oxidación parcial y del reformado con vapor.

La exotermicidad de la oxidación parcial compensando la endotermicidad del reformado con vapor, un reformador autotérmico puede ser adiabático, dejando aparte las pérdidas térmicas. Este modo operativo es, por lo tanto, importante para la gestión de la energía.

El reformado con vapor o el reformado autotérmico se prefieren en el marco de la invención ya que conducen a un gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono (CO), de dióxido de carbono (CO_2) y de hidrógeno (H_2)) más rico en hidrógeno que la oxidación parcial.

A la salida de una unidad de reformado, el gas efluente rico en hidrógeno contiene muchas impurezas, en particular del monóxido de carbono (CO). Esto es especialmente molesto ya que ensucia el catalizador de las pilas de combustible. Es la razón por la que una unidad de separación y de purificación se instala por lo general para extraer el hidrógeno puro.

Se sabe que la tasa de monóxido de carbono se puede reducir utilizando la reacción de conversión del monóxido de carbono en agua (WGS por Water Gas Shift reaction en la terminología anglosajona).

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2\ (WGS)$$

En esta reacción, el vapor de agua que se utiliza puede ser el presente en exceso en el efluente o bien vapor de agua añadido al reformado. Necesita utilizar un catalizador adecuado.

A la salida de un reactor de conversión del monóxido de carbono en agua, el porcentaje molar de monóxido de carbono (CO) es de alrededor de 0,5 o superior. El efluente también contiene agua y dióxido de carbono (CO_2). Según el grado de pureza que el usuario desee conseguir, es conveniente utilizar un dispositivo adicional de purificación.

Una posibilidad es emplear un sistema de purificación por adsorción (PSA por Pressure Swing Adsorption en la terminología anglosajona). Esta tecnología permite obtener hidrógeno de gran pureza (superior al 99,9 % vol) a partir de un reformado después de la conversión del monóxido de carbono. El PSA se basa en el principio de adsorción de

las impurezas en unos lechos de tamiz molecular. La regeneración se obtiene mediante la expansión del lecho de adsorción y el barrido con un gas de purga interna. La continuidad del sistema está garantizada por la instalación en paralelo de varios tanques.

Otra posibilidad consiste en una reacción de oxidación preferencial (PrOx por Preferential Oxydation en la terminología anglosajona).

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \text{ (PrOx)}$$

Esta reacción se lleva a cabo dentro de un reactor que contiene un catalizador adecuado, a una temperatura que favorece la oxidación del monóxido de carbono con el oxígeno del aire en presencia de hidrógeno, pero sin consumir u oxidar unas cantidades sustanciales de hidrógeno, ni conducir a la reacción inversa de la conversión del monóxido de carbono en agua (RWGS por Reverse Water Gas Shitf en la terminología anglosajona).

Una purificación mediante membrana también es un sistema que se utiliza habitualmente.

Los procedimientos de producción de hidrógeno a gran escala se utilizan principalmente en las industrias que necesitan hidrógeno puro para determinadas operaciones químicas, o en el abastecimiento de pilas de combustibles estacionarias. La ventaja de estas grandes instalaciones es la posibilidad de maximizar el rendimiento en hidrógeno integrando sólidamente y de forma compleja todas las unidades de la instalación. También se pueden utilizar materiales de construcción caros pero que resisten a muy altas temperaturas. Los procedimientos de producción de hidrógeno puro de pequeño tamaño son una respuesta al problema del transporte y del almacenamiento del hidrógeno. Pequeñas unidades, menos caras y más móviles, permiten tener una fuente de hidrógeno cercana a la instalación que la necesita.

Un combustible en forma líquida, como por ejemplo el etanol, es más fácil de manipular para un usuario que una carga gaseosa. Sin embargo, la utilización de una carga líquida plantea el problema adicional de la evaporación de esta carga. En efecto, antes de entrar en el reformador autotérmico, la carga debe estar en forma de vapor y mezclada con el vapor de agua y con el aire. El procedimiento debe, por lo tanto, por una parte, evaporar la carga líquida y, por otra parte, producir el vapor de agua necesario para la reacción. Resulta difícil en estas condiciones concebir un procedimiento completamente autotérmico sin por ello reducir el rendimiento en hidrógeno puro de la instalación.

Antecedentes de la invención

Los sistemas de producción de hidrógeno ya se han desarrollado desde hace bastantes años y los dispositivos correspondientes los conoce bien el experto en la materia. Sin embargo, las necesidades en instalaciones de pequeño tamaño y de bajo coste estimulan a trabajar en la mejora de estos sistemas de reformado.

El sistema de producción de hidrógeno que se describe en la solicitud de patente WO 2002/088022, por ejemplo, está caracterizado por la ausencia de reactor dedicado a la evaporación del agua. En este procedimiento, la evaporación se realiza mediante el intercambio térmico indirecto con un quemador.

En la solicitud de patente americana US 2002/0071790 la integración térmica del procedimiento de producción de hidrógeno pasa por un equipo específico: un reactor integrado. En el interior de este, un quemador de gases residuales del procedimiento permite generar el calor necesario para las demás unidades operativas.

La solicitud de patente WO 2005/118126 describe un procedimiento de hidrógeno puro mediante el reformado de una carga hidrocarbonada. Este procedimiento intenta responder a la necesidad de unidades de bajo coste y de pequeño tamaño. Para ello, la integración térmica del procedimiento se prioriza, así como el uso inteligente del calor del efluente caliente del reformador para evaporar el agua necesaria para la reacción de reformado.

La solicitud de patente WO 02/05363 describe un procedimiento de producción de hidrógeno en el cual el efluente procedente de un quemador se utiliza para calentar un flujo de vapor de agua y de carga hidrocarbonada en dos intercambiadores de calor, uno a alta y el otro a baja temperatura.

La solicitud de patente FR 2867464 describe un procedimiento de producción de hidrógeno en el cual el calor de los humos de combustión que salen de un quemador se utiliza para evaporar y sobrecalentar el alcohol que alimenta un reactor de reformado con vapor y a continuación para precalentar el aire de combustión y el combustible necesarios para la combustión.

La solicitud de patente FR 2805805 describe un procedimiento de producción de hidrógeno en el cual el efluente procedente de un quemador se utiliza para calentar en primer lugar un flujo de aire y a continuación la carga hidrocarbonada.

La solicitud de patente WO 2006/104787 describe un procedimiento de producción de hidrógeno en el cual el efluente procedente de un quemador se utiliza para calentar en primer lugar el flujo de agua y a continuación la carga hidrocarbonada.

Breve descripción de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de producción de hidrógeno integrado térmicamente mediante el reformado de una carga hidrocarbonada, que comprende:

- una etapa a en la cual un flujo, cuya temperatura es inferior en al menos 200 ºC a la temperatura de combustión en el interior de un quemador, se selecciona entre un flujo de aire y un flujo de agua, y se mezcla con el efluente procedente de dicho quemador, lo que permite reducir la temperatura del efluente procedente de dicho quemador a menos de 725 ºC;
- una etapa b en la cual la mezcla procedente de la etapa a entra en un primer intercambiador de calor, se utiliza para sobrecalentar al menos un flujo de vapor de agua y/o de carga hidrocarbonada en forma gaseosa, dicho flujo así sobrecalentado mediante intercambio térmico indirecto inyectándose directamente dentro de un reactor de reformado en el que se utiliza como combustible, y dicha mezcla vuelve a salir del intercambiador;
- una etapa c en la cual la mezcla procedente de la etapa b entra en un segundo intercambiador de calor y se utiliza para evaporar por completo un flujo líquido de agua y/o una carga hidrocarbonada cuando esta es líquida.

De manera muy preferente, durante la etapa a, es un flujo de aire a temperatura ambiente el que se mezcla con el efluente del quemador.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un esquema de procedimiento que representa una variante de instalación de producción de hidrógeno mediante el reformado de una carga hidrocarbonada de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención

La invención está adaptada para el reformado de cargas hidrocarbonadas. De manera preferente, la carga hidrocarbonada es líquida. Puede tratarse de hidrocarburos, de fracciones de petróleo o de alcoholes, de preferencia el etanol, o por último de las mezclas de estos. Un carburante potencialmente interesante es el bioetanol. Este biocarburante se presenta como una alternativa energética duradera. Se obtiene de la fermentación o destilación de materias primas vegetales como, por ejemplo, la sacarosa o el almidón. Tiene la ventaja de presentar una tasa de emisión de gases de efecto invernadero muy baja.

Algunas cargas pueden contener unos compuestos azufrados o unos compuestos aromáticos añadidos de forma intencionada por razones de seguridad o por razones legales. Estos pueden deteriorar los catalizadores presentes en el interior de la instalación. Es, por lo tanto, habitual que el experto en la materia purifique la carga antes de su utilización, empleando por ejemplo una unidad de desulfuración.

Además de la carga hidrocarbonada, el procedimiento requiere un aporte de agua. Esta, de preferencia, está desionizada. Cuando la reacción de reformado es un reformado autotérmico, es necesaria para la reacción una fuente de oxígeno. Esta puede ser oxígeno puro, aire o aire enriquecido con oxígeno.

El procedimiento de reformado que se aplica en la invención está seleccionado entre los procedimiento habituales para el experto en la materia. La invención utiliza, de preferencia, un reactor de reformado autotérmico (ATR en la terminología anglosajona). Este funciona de manera habitual a una temperatura comprendida entre 400 ºC y 1.000 ºC, y es, de manera preferente, inferior a 725 ºC, que es la temperatura límite que puede soportar un material económico. No obstante, el experto en la materia aspira por lo general a alcanzar una temperatura máxima ya que la reacción de reformado por vapor (o reformado con vapor) de la carga hidrocarbonada con agua, reacción que favorece una fracción elevada de hidrógeno en el gas de síntesis que se forma, es endotérmica. La presión está comprendida de manera tradicional entre 100 y 4.000 kPa. El reactor de reformado autotérmico contiene uno o varios catalizadores convenientemente seleccionados por el experto en la materia. Por ejemplo, algunos catalizadores de reformado autotérmico los comercializa la empresa SüdChemie (monolith FCR-14) o la empresa Engelhard (Selectra ATR catalyst).

Las cargas que se introducen en el reactor de reformado se calientan previamente, de manera preferente, a una temperatura comprendida entre 300 ºC y 500 ºC, de forma preferente entre 425 ºC y 475 ºC. Cuando la carga hidrocarbonada es líquida, esta se puede evaporar sola o con agua y/o con aire y/o con vapor de agua antes de inyectarla dentro del reactor de reformado en forma gaseosa. Por lo general es importante no tener en la entrada del reformador una mezcla difásica ya que eso reduce las prestaciones del reactor. El agua también se evapora sola o con aire y/o con la carga hidrocarbonada. En la entrada del reformador, por lo general es importante que la temperatura de la mezcla se mantenga inferior a la temperatura de ignición espontánea de la carga en unas condiciones operativas. Por ejemplo, en el caso de una carga hidrocarbonada formada por etanol, la temperatura en

la entrada del reactor de reformado es de manera preferente inferior a 475 ºC.

La energía necesaria para estas evaporaciones y calentamientos se toma en diferentes puntos del procedimiento, mediante unos intercambiadores de calor bien colocados y dimensionados de manera conveniente por el experto en la materia. Las fuentes de calor principales son el efluente caliente que sale del reformador y los gases de combustión procedentes del quemador de gases residuales. Por razones de seguridad, es preferible por lo general no calentar la fuente de oxígeno, por ejemplo el aire, mediante el intercambio térmico con el efluente del reactor de reformado o del reactor de conversión del monóxido de carbono en agua ya que los flujos gaseosos son ricos en hidrógeno. De manera preferente, para maximizar la producción de vapor de agua, la carga hidrocarbonada líquida se evapora con una cantidad de agua lo más grande posible utilizando el calor del efluente del reformador. Determinados efluentes, como el del reactor de conversión del monóxido de carbono en agua (WGS en la terminología anglosajona) si está presente, se pueden aprovechar. De manera global, una buena integración térmica permite alcanzar una fracción molar H_2O/C bastante elevada (de manera preferente superior a 3,0, de manera más preferente superior a 4,0) lo que permite alcanzar un buen rendimiento en hidrógeno (de manera preferente superior a un 60 %, de manera más preferente superior a un 64 %) manteniendo al mismo tiempo el procedimiento autotérmico, es decir sin un aporte de energía externa.

El reformado, es decir, el efluente del reactor de reformado, es un gas de síntesis. A este lo trata de manera preferente una sección de purificación. Dicha sección puede contener una o varias unidades que permiten reducir la tasa de monóxido de carbono, separar el gas rico en hidrógeno y purificarlo.

De manera clásica, un reactor de conversión del monóxido de carbono en agua es el dispositivo más utilizado. Se pueden emplear varias zonas catalíticas de conversión para reducir la tasa de monóxido de carbono en el reformado. Es, por ejemplo, habitual para el experto en la materia utilizar dos zonas catalíticas distintas, una a alta temperatura (entre 300 y 560 ºC) aguas arriba (Conversión a Alta Temperatura o HT-Shift en la terminología anglosajona), una a baja temperatura (entre 200 y 260 ºC) aguas abajo (Conversión a Baja Temperatura o LT-Shift en la terminología anglosajona). Los catalizadores adecuados los selecciona el experto en la materia. Por ejemplo, algunos catalizadores comerciales los ofertan las empresas SüdChemie (PMS5B), BASF (K8-1 shift catalyst), Engelhard (Selectra shift catalyst, PM-5 WGS catalyst), Johnson Matthey (Katalco 71-5 catalyst). A la salida de un reactor de conversión del monóxido de carbono en agua, el porcentaje en volumen de monóxido de carbono (CO) es por lo general de alrededor de 0,5 o superior. El efluente contiene también agua y dióxido de carbono (CO_2). Al ser exotérmica la reacción, el calor del efluente del reactor de conversión del monóxido de carbono en agua se aprovecha por lo general para calentar otros flujos de procedimiento.

El efluente del reactor de conversión del monóxido de carbono en agua se enfría, de preferencia, mediante uno o varios intercambiadores, a continuación el agua restante se puede eliminar de preferencia dentro de un condensador. Para limitar el contenido en agua en el gas rico en hidrógeno más allá de la unidad de purificación, la temperatura de la mezcla se baja de manera preferente por debajo de 40 ºC. El agua del procedimiento que se recupera después de la condensación puede de preferencia reciclarse: después del paso por un sistema de purificación de agua, esta se puede devolver al inicio del procedimiento donde se puede utilizar, por ejemplo, como reactivo para la reacción de reformado con vapor. No obstante, es necesario una adición extra de agua ya que el consumo global en agua del procedimiento es de alrededor de 17 kg/hora para una producción de alrededor de 50 Nm^3/hora (Nm^3 significa “metro cúbico normal” y representa un metro cúbico en las condiciones normales de presión y de temperatura) de hidrógeno puro.

Se puede utilizar otro modo de purificación adicional, como por ejemplo una oxidación preferencial (PrOx). En una realización preferente de este procedimiento, la sección de purificación comprende un sistema de purificación por adsorción (PSA por Pressure Swing Adsorption en la terminología anglosajona). Esta tecnología permite obtener hidrógeno de gran pureza (superior al 99,9 % en volumen) a partir de un gas rico en hidrógeno. El PSA se basa en el principio de adsorción de las impurezas en los lechos de tamiz molecular. La regeneración se obtiene con la expansión del lecho de adsorción y el barrido con un gas de purga interna. La continuidad del sistema está garantizada por la instalación en paralelo de varios tanques. Los gases no aptos rechazados por esta sección de purificación, denominados “off-gas” en la terminología anglosajona, están formados, por ejemplo en un reformado autotérmico, por una parte del hidrógeno producido (alrededor de un 15 % molar), por la carga hidrocarbonada no consumida en la reacción (alrededor de un 2 % molar), por nitrógeno (alrededor de un 47 % molar), por dióxido de carbono (alrededor de un 33 % molar), por monóxido de carbono (alrededor de un 2 % molar) y por agua (alrededor de 1 % molar). Estos gases se queman de preferencia en un quemador de gas.

Este quemador catalítico de gas (denominado “Off-Gas Burner” en la terminología anglosajona) se alimenta con aire (denominado aire primario de combustión, o aire primario) mediante un sistema de ventilación. Si la instalación de producción de hidrógeno está acoplada a una pila de combustible, los gases anódicos y catódicos que salen también se utilizan de manera preferente como gases residuales y se queman en el quemador de gases residuales.

Los efluentes calientes del quemador (gases de combustión), denominados “flue gas” en la terminología anglosajona, se utilizan a continuación para calentar y/o evaporar de manera indirecta la carga hidrocarbonada y/o el agua y/o el aire por medio de intercambiadores de calor.

De este modo, se instalan dos intercambiadores de calor de forma consecutiva sobre el flujo caliente de los efluentes del quemador:

- El primer intercambiador, el más cercano al quemador, y por lo tanto en contacto con los efluentes más calientes del quemador, se utiliza para sobrecalentar una mezcla de vapor de agua, con de preferencia aire y/o la carga hidrocarbonada en forma gaseosa. Esta mezcla sobrecalentada de este modo mediante intercambio térmico indirecto se inyecta directamente dentro del reactor de reformado, donde se utiliza como combustible.
- El segundo intercambiador, situado aguas abajo del primer intercambiador considerando el flujo caliente de los efluentes del quemador y, por lo tanto, en contacto con estos mismos efluentes enfriados por el primer intercambiador, se utiliza como evaporador. Este permite evaporar un flujo líquido de agua y/o una carga hidrocarbonada cuando esta es líquida. Genera un flujo de vapor de agua y/o de carga hidrocarbonada evaporada.

De acuerdo con una versión preferente del procedimiento, un flujo líquido de agua y/o una carga hidrocarbonada líquida se evapora mediante el segundo intercambiador de calor, se mezcla con una fuente de oxígeno, de manera preferente un flujo de aire, y esta mezcla se sobrecalienta en el primer intercambiador de calor. No obstante, la circulación de los flujos se puede realizar de otras maneras diferentes que el experto en la materia considere viables. Por ejemplo, el flujo evaporado procedente del segundo intercambiador de calor se puede mezclar con otros flujos antes de que esta nueva mezcla entre en el primer intercambiador. Por lo general es preferible tener en la entrada y en la salida de todos los intercambiadores de calor unos flujos monofásicos.

Las limitaciones de temperatura en los dos intercambiadores son importantes para el correcto funcionamiento del procedimiento. La temperatura de todos los flujos no supera de manera preferente los 725 ºC, que es la temperatura máxima que puede soportar un material económico. Además, la distribución del calor entre los dos intercambiadores es esencial principalmente por dos razones:

- Para evitar que la mezcla que sale del primer intercambiador de calor y que llega a la entrada del reactor de reformado tenga una temperatura por encima de su temperatura de ignición espontánea.
- Para que el flujo de agua que sale del segundo intercambiador esté totalmente evaporado. En efecto, si la evaporación no es completa en la salida del segundo intercambiador, es una mezcla difásica la que se inyecta a continuación dentro del primer intercambiador, lo que reduce la eficacia del intercambio térmico en el interior de este primer intercambiador ya que la distribución de las dos fases dentro del intercambiador normalmente no es homogénea.

Un dispositivo para controlar la distribución del calor dentro de los dos intercambiadores consiste en diluir el gas efluente caliente del quemador con un flujo frío que puede ser, por ejemplo, aire fresco o agua. Los términos de flujo frío o fresco designan en el texto que sigue un flujo cuya temperatura es inferior en al menos 200 ºC a la temperatura de combustión en el interior del quemador. De manera preferente, este flujo fresco tiene una temperatura comprendida entre -10 ºC y 400 ºC. De manera más preferente, este flujo está a temperatura ambiente. De manera aun más preferente, este flujo fresco es un flujo de aire. Este se mezcla con el gas caliente de salida del quemador entre la salida de la zona catalítica del quemador y el primer intercambiador. Por lo tanto, la mezcla se puede realizar en el exterior del quemador o en el interior del quemador después de la zona catalítica. El caudal de este flujo añadido está controlado. Gracias a esta adición de un flujo fresco al efluente caliente del quemador, se puede reducir la temperatura de este efluente caliente antes de su entrada dentro del primer intercambiador, y de este modo reducir la diferencia de temperatura entre la fuente caliente y la fuente fría del intercambiador. De este modo, la potencia calorífica que cede la mezcla caliente procedente del quemador en el primer intercambiador se ve reducida. Sin embargo, al ser mayor el caudal de la mezcla caliente procedente del quemador, la temperatura del flujo evaporado sobrecalentado que sale del primer intercambiador se mantiene sin cambios. La temperatura de la mezcla caliente después de su paso por el primer intercambiador se mantiene lo suficientemente alta como para permitir la evaporación total del agua, y/o de la carga hidrocarbonada cuando esta es líquida, que se introduce dentro del segundo intercambiador.

De manera preferente, la mezcla de gases residuales de la sección de purificación del hidrógeno y de aire primario de combustión se quema en el quemador catalítico a alrededor de 900 ºC. El flujo fresco, de manera preferente de aire, que se inyecta en el gas efluente del quemador, permite reducir la temperatura de dicho gas efluente a una temperatura inferior a 725 ºC, de preferencia entre 600 ºC y 725 ºC, de manera más preferente entre 600 ºC y 700 ºC.

Un sistema de control de la temperatura de los gases efluentes del quemador antes de la adición del flujo fresco y después de dicha adición permite regular la temperatura del efluente caliente del quemador. El primer sistema de control de la temperatura antes de la adición del flujo fresco está conectado al sistema de distribución del aire primario de combustión. Este permite obtener una combustión eficaz y una temperatura de combustión por lo general de alrededor de 900 ºC. El segundo sistema de control de la temperatura después de la adición del flujo fresco está conectado al sistema de distribución del flujo fresco, de manera preferente aire. Este permite regular la temperatura del gas efluente del quemador caliente antes del primer intercambiador de calor.

En un variante preferente del procedimiento, un flujo de agua se evapora en el segundo intercambiador de calor, a continuación se sobrecalienta en el primer intercambiador. De acuerdo con esta variante, el abastecimiento de aire del reactor de reformado, cuando el reformado es autotérmico, se realiza mediante la adición del flujo de aire a dicho flujo de agua en dos puntos: uno entre el segundo intercambiador y el primer intercambiador, el otro entre el primer intercambiador y el reactor de reformado. El abastecimiento de aire está controlado de manera preferente por un sistema compresor/válvula conectado a un sensor de temperatura situado sobre el flujo procedente del reactor de reformado. En efecto, la adición de una fuente de oxígeno dentro del reactor de reformado favorece las reacciones de oxidación parcial y total de la carga hidrocarbonada, que son exotérmicas. La distribución de este aire frío entre el primer y el segundo punto de entrada sobre el flujo de agua está, por su parte, controlada de manera preferente por una válvula conectada a un sensor de temperatura situado en la entrada del reactor de reformado. De este modo, la temperatura en la entrada del reformador autotérmico no supera de manera preferente la temperatura de ignición espontánea del combustible.

Variante preferente de realización de la invención

La figura 1 es un esquema preferente de procedimiento que representa una variante preferente del procedimiento de producción de hidrógeno de acuerdo con la invención.

Este procedimiento comprende un reformador autotérmico 40, un quemador catalítico 69 y una sección de purificación del gas rico en hidrógeno producido que comprende, a su vez, un reactor de conversión del monóxido de carbono en agua 45, un condensador 52, un sistema de purificación por adsorción (PSA) 58 y un sistema de purificación del agua 7. La integración térmica está garantizada por cuatro intercambiadores de calor 43, 48, 78 y 80, así como por un enfriador de agua 50. Dos bombas 2 y 10 se utilizan para abastecer la instalación de carga hidrocarbonada, por una parte, y de agua, por otra parte. Tres compresores 27, 63 y 72 se utilizan, por su parte, para el abastecimiento de aire.

La carga hidrocarbonada se lleva a la instalación a través de la línea 1, la bomba 2 y la línea 3. La válvula 4 se utiliza para regular el caudal de llegada de la carga hidrocarbonada. Este flujo está mezclado con un flujo líquido de agua que llega por la línea 18.

El agua fría entra en la instalación por la línea 6. Se introduce dentro del sistema de purificación de agua 7 y vuelve a salir por la línea 9, por la bomba 10 y por la línea 11. Una parte de este flujo de agua, cuyo caudal está regulado por la válvula 18, se vuelve a enviar por el sistema de purificación de agua 7 a través de la línea 55. La otra parte se destina al propio procedimiento de reformado y pasa por la línea 13. Para optimizar la eficacia térmica del procedimiento, el flujo que llega por la línea 13 se divide en tres flujos: el caudal de la línea 14 está regulado por la válvula 17, el caudal de la línea 15 está regulado por la válvula 19 y el caudal de la línea 16 está regulado por la válvula 22. El flujo líquido de agua controlado por la válvula 17 se mezcla con el flujo de carga hidrocarbonada líquida a través de la línea 18. La mezcla de agua líquida/carga hidrocarbonada líquida formada de este modo pasa a través de la línea 5 por el intercambiador de calor 43 donde entra en contacto con el flujo caliente procedente del reformador 40 y que pasa desde la línea 42 hasta la línea 44. El flujo que vuelve a salir de este intercambiador por la línea 39 se evapora por completo. Se introduce dentro del reactor de reformado autotérmico 40. El flujo líquido de agua controlado por la válvula 19 entra en el intercambiador de calor 48 a través de la línea 20. Se evapora por completo mediante el intercambio de calor indirecto con el efluente del reactor de conversión del monóxido de carbono en agua 45 que entra caliente en el intercambiador 48 por la línea 47 y vuelve a salir por la línea 49. El flujo de agua evaporada vuelve a salir del intercambiador por la línea 21. El flujo de agua controlado por la válvula 22 entra en el intercambiador de calor 80 a través de la línea 23. Se evapora por completo mediante el intercambio de calor indirecto con el flujo caliente que entra en el intercambiador 80 por la línea 79 y que vuelve a salir por la línea 81. El flujo de agua evaporada vuelve a salir del intercambiador por la línea 24. Los dos flujos de agua evaporada en las líneas 21 y 24 se mezclan y pasan por la línea 25. La adición de un flujo de aire por la línea 31 permite generar un flujo gaseoso de aire y de vapor de agua en la línea 36, que se sobrecalienta en el intercambiador de calor 78 mediante el contacto con el flujo caliente que llega por la línea 77 y que sale por la línea 79. La mezcla de aire y de vapor de agua sobrecalentado sale del intercambiador de calor 78 por la línea 37, se mezcla con un flujo de aire frío que llega por la línea 35 y entra en el reactor de reformado 40 a través de la línea 38.

El aire que se utiliza para la reacción de reformado entra en el procedimiento por la línea 26 y por el compresor 27. Su caudal está regulado por la válvula 30 y por el regulador/indicador de caudal 28. Este está acoplado al regulador/indicador de temperatura 29 que mide la temperatura del flujo de la línea 42 que sale del reactor de reformado. Una parte del aire llega por la línea 31 y se mezcla con el flujo de vapor de agua que llega por la línea 25. La otra parte llega por la línea 32, por la válvula 33 y por la línea 35 y se mezcla con el flujo de vapor de agua y de aire sobrecalentado que llega por la línea 37. La válvula 33 está controlada por el regulador/indicador de temperatura 34 que mide la temperatura en la entrada del reactor de reformado autotérmico 40. El reactor de reformado autotérmico 40 se abastece de carga hidrocarbonada y de vapor de agua por la línea 39 y de vapor de agua y de aire por la línea 38. En la entrada del reactor, el regulador/indicador de temperatura 34, conectado a la válvula 33, permite controlar que la temperatura de la mezcla es inferior a su temperatura de ignición espontánea. La mezcla entra en contacto con el lecho catalítico 41. El efluente gaseoso que sale del reformador por la línea 42 es un gas rico en hidrógeno caliente. Su temperatura está controlada por el regulador/indicador de temperatura 29, conectado

al regulador/indicador de caudal 28 y a la válvula 30. El gas rico en hidrógeno de la línea 42 se enfría dentro del intercambiador 43 mediante el contacto térmico con el flujo frío que entra por la línea 5 y que sale por la línea 39. El flujo enfriado de este modo pasa por la línea 44 al reactor de conversión del monóxido de carbono en agua 45 donde entra en contacto con el catalizador 46. El efluente caliente de la línea 47 se enfría dentro del intercambiador de calor 48 mediante el contacto térmico con el flujo líquido de agua que pasa por el intercambiador desde la línea 20 a la línea 21. El gas rico en hidrógeno vuelve a salir por la línea 49 y se enfría de nuevo en el refrigerador 50. En la salida, el flujo pasa a través de la línea 51 por el condensador 52, donde se retira el agua restante no consumida en el procedimiento. Esta se evacúa a través de la línea 53 controlada por la válvula 54 y desemboca en el sistema de purificación del agua 7 por la línea 55. Después del paso por el condensador 52, el gas rico en hidrógeno seco se conduce por el sistema de purificación por adsorción 58 a través de la línea 56 controlada por la válvula 57. Este sistema de purificación 58 permite generar un gas de hidrógeno puro, que se extrae por la línea 59. También sale un flujo gaseoso residual por la línea 60, controlada por la válvula 61.

Este flujo gaseoso residual 60 se inyecta dentro del quemador de gases residuales 69 que contiene un catalizador 70. El quemador también se abastece de aire, que se utiliza para la combustión. Este aire entra en la instalación por la línea 62 y por el compresor 63, a continuación por las líneas 64 y 68, separadas por una válvula 65. Esta válvula está controlada por un regulador/indicador de caudal 66, a su vez controlado por un regulador/indicador de temperatura 67 que mide la temperatura en la salida de la zona de combustión catalítica del quemador. Una segunda entrada de aire se sitúa en la salida de la zona catalítica 70 del quemador 69. Un flujo de aire fresco entra en la instalación por la línea 71, por el compresor 72 y por la línea 73. Una válvula 74, conectada a un regulador/indicador de temperatura 75 instalado sobre la línea 77 en la salida del quemador, permite regular la temperatura del efluente caliente que sale del quemador a través de la línea 77.

Este efluente caliente pasa por el intercambiador de calor 78 donde sobrecalienta el flujo gaseoso que entra por la línea 36 y que sale por la línea 37. El efluente del quemador enfriado vuelve a salir del intercambiador 78 por la línea 79, a continuación entra en un segundo intercambiador, el intercambiado de calor 80, donde permite la evaporación del flujo de agua que entra por la línea 23 y que sale por la línea 24. Por último, los gases que salen del intercambiador 80 se rechazan en forma de gases de combustión (“flue gas” en la terminología anglosajona) por la línea 81.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de hidrógeno integrado térmicamente mediante el reformado de una carga hidrocarbonada, que comprende:

- una etapa a en la cual un flujo, cuya temperatura es inferior en al menos 200 ºC a la temperatura de combustión en el interior de un quemador, se selecciona entre un flujo de aire y un flujo de agua, y se mezcla con el efluente procedente de dicho quemador, lo que permite reducir la temperatura del efluente procedente de dicho quemador a menos de 725 ºC;
- una etapa b en la cual la mezcla procedente de la etapa a entra en un primer intercambiador de calor, se utiliza para sobrecalentar al menos un flujo de vapor de agua y/o de carga hidrocarbonada en forma gaseosa, dicho flujo así sobrecalentado mediante intercambio térmico indirecto inyectándose directamente dentro de un reactor de reformado en el que se utiliza como combustible, y dicha mezcla vuelve a salir del intercambiador;
- una etapa c en la cual la mezcla procedente de la etapa b entra en un segundo intercambiador de calor y se utiliza para evaporar por completo un flujo líquido de agua y/o una carga hidrocarbonada cuando esta es líquida.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual un flujo, cuya temperatura está comprendida entre -10 ºC y 400 ºC, seleccionado entre un flujo de aire y un flujo de agua, se mezcla en la salida del quemador con el efluente procedente del quemador en la etapa a.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual un flujo de aire a temperatura ambiente se mezcla en la salida del quemador con el efluente procedente del quemador en la etapa a.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual la temperatura del efluente procedente de la etapa a tiene una temperatura comprendida entre 600 ºC y 700 ºC.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual un flujo de agua evaporada dentro del segundo intercambiador de calor en la etapa c se sobrecalienta a continuación dentro del primer intercambiador en la etapa b.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual un flujo de aire se mezcla con un flujo de agua entre su evaporación dentro del segundo intercambiador y su sobrecalentamiento dentro del primer intercambiador.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la carga hidrocarbonada es líquida.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual la carga hidrocarbonada es etanol.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual la reacción de reformado es un reformado autotérmico.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual el reformado procedente del reactor de reformado se trata en una sección de purificación para generar un gas de hidrógeno puro.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 en el cual el agua que contiene el gas rico en hidrógeno procedente del reactor de reformado se elimina por medio de un condensador situado en la sección de purificación.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 en el cual el agua recogida en el condensador se recicla en el procedimiento.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el cual el agua recogida en el condensador se envía al reactor de reformado para utilizarla como reactivo de la reacción de reformado con vapor.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13 en el cual un reactor de conversión del monóxido de carbono en agua y un sistema de purificación por adsorción tratan de manera sucesiva el reformado procedente del reactor de reformado en la sección de purificación.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14 en el cual los gases residuales rechazados por la sección de purificación se utilizan como combustible en el quemador.

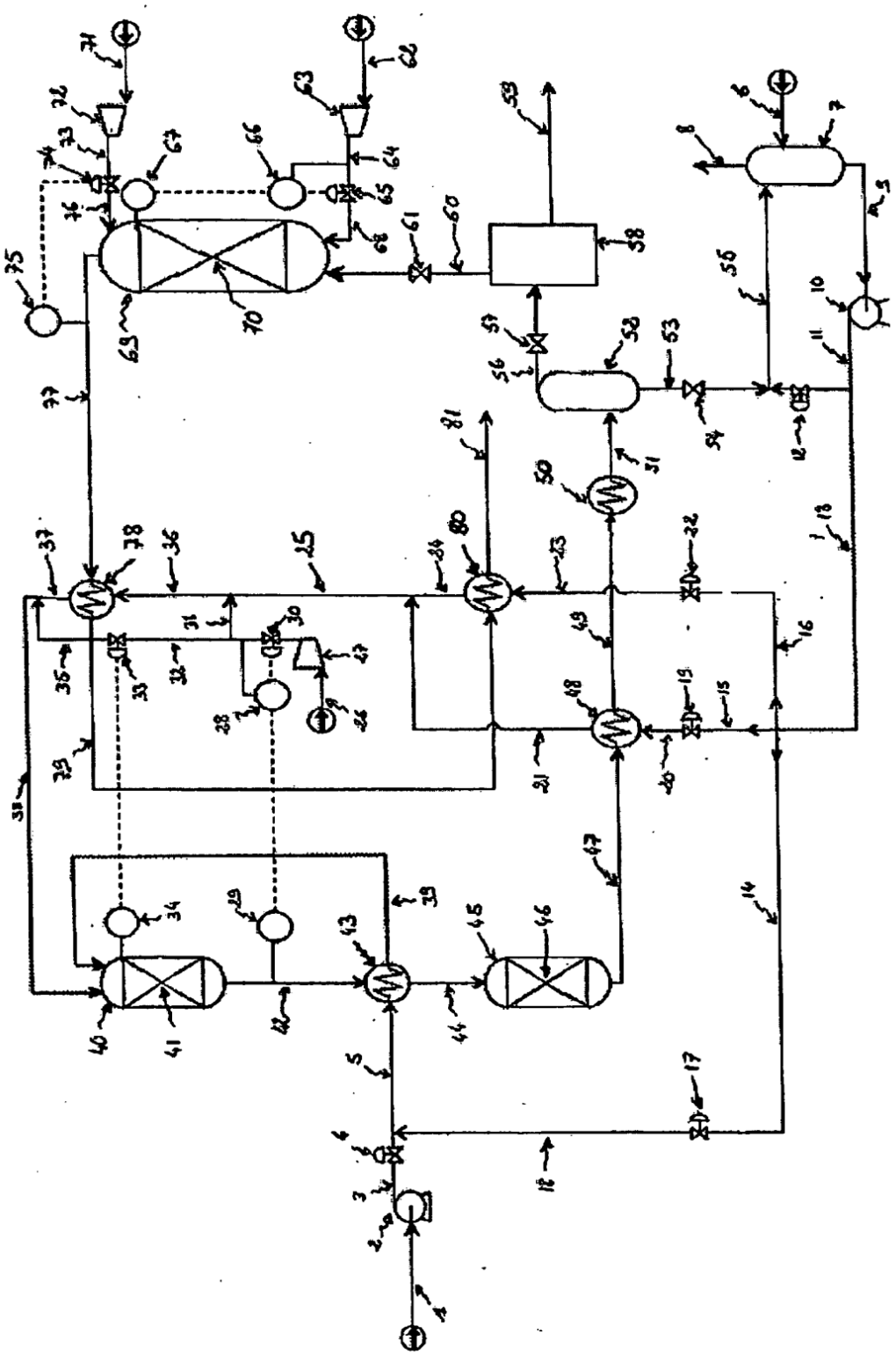

Figura 1