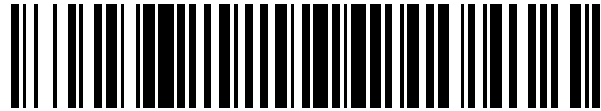


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 903**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2011 E 11290419 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2447210**

54 Título: **Procedimiento de producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de una fracción de petróleo con producción de vapor**

30 Prioridad:

28.10.2010 FR 1004242

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.09.2013

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**FISCHER, BEATRICE y
GIROUDIERE, FABRICE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 422 903 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 mediante el reformado con vapor de una fracción de petróleo con producción de vapor

5

Campo de la invención

La presente invención se sitúa en el campo de los procedimientos de producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de fracciones de petróleo. El gas de síntesis, mezcla de monóxido de carbono (CO) y de hidrógeno (H₂) se produce mediante el procedimiento de reformado con vapor a partir principalmente de gas natural. La reacción de reformado con vapor es una reacción altamente endotérmica cuyos rendimientos son mejores cuando la reacción se lleva a cabo a elevada temperatura. Con los materiales actuales, se alcanza una temperatura próxima a los 900 grados centígrados. De acuerdo con el estado de la técnica, el catalizador se dispone dentro de una multitud de tubos situados en la zona de radiación de un horno especial. Los vapores salen habitualmente de la zona de radiación a una temperatura superior a 900 °C, lo que deja una importante cantidad de calor que hay que recuperar en la zona de convección del horno.

10

15

Por lo general, el calor disponible en los vapores en la zona de convección se utiliza para producir vapor de agua, utilizándose una parte del vapor de agua producido con la carga del procedimiento. A veces el calor aun disponible en los vapores se utiliza para el precalentamiento del aire de combustión, así como para el precalentamiento de la carga del reformado con vapor.

20

A la salida de la zona catalítica, el gas de síntesis está a una temperatura de 900 °C aproximadamente, y se debe enfriar de forma muy rápida para evitar la corrosión del reactor a causa de la mezcla CO e hidrógeno (fenómeno denominado "metal dusting"). Por lo general, el enfriamiento rápido de los efluentes reactivos se obtiene mediante una producción adicional de vapor de agua. En total la producción de vapor de agua relacionada con el procedimiento de reformado con vapor es importante, y a menudo ampliamente excedentaria con respecto a las necesidades en el lugar de uso del hidrógeno.

25

Se han propuesto otros procedimientos, en particular el procedimiento Hygensys, que utiliza los vapores producidos por una turbina de gas como fluido termoportador dentro de un reactor intercambiador específico, calentándose de nuevo estos vapores a la salida del reactor de reformado con vapor para producir electricidad por medio de una turbina de expansión. Subiste, sin embargo, una cantidad de vapor de agua más o menos importante que se exporta, en una menor cantidad no obstante que en el procedimiento de base.

30

35

Por otra parte, el procedimiento Hygensys coproduce electricidad, lo que no es necesariamente útil en el lugar y precisa por tanto una red con transformador para exportarla.

40

El procedimiento de acuerdo con la invención permite optimizar la producción de vapor de agua en el sentido de que el vapor de agua producido se utiliza por completo para satisfacer las necesidades internas del procedimiento, es decir esencialmente el vapor de agua necesario para la mezcla con la carga de hidrocarburo, y el necesario para los equipos del procedimiento.

45

El procedimiento de acuerdo con la invención no coproduce electricidad, de tal modo que los únicos productos del procedimiento son el hidrógeno y el CO₂ emitido. Desde este punto de vista, el procedimiento de acuerdo con la presente invención es más eficiente que los procedimientos de la técnica anterior. El procedimiento de acuerdo con la invención también es más compacto, por lo tanto menos costoso, en particular a causa de la simplificación de los intercambiadores situados sobre los vapores en la salida del reactor (25).

50

Por último, el procedimiento de acuerdo con la invención permite un menor consumo de combustible, por lo tanto un nivel de emisión de CO₂, expresado en kg de CO₂ emitido por kg de hidrógeno producido, más bajo que todos los procedimientos de producción de gas de síntesis de la técnica anterior.

55

Análisis de la técnica anterior

Se limitará al procedimiento conocido con el nombre comercial de Hygensys y del que se puede encontrar una descripción en la patente FR 2.890.955.

60

Este procedimiento Hygensys entra en la categoría de los procedimientos de producción del gas de síntesis mediante reformado con vapor de una fracción hidrocarbonada o de gas natural, y se caracteriza por un aporte de calorías realizado por medio de un gas caliente generado en el exterior del reactor intercambiador en el interior del cual se llevan a cabo las reacciones de reformado con vapor. El propio reactor intercambiador puede recurrir al diseño original que se describe en la patente FR 2.914.395.

65

El procedimiento Hygensys descrito en los documentos citados, coproduce un exceso de vapor de agua y electricidad.

La patente US 3 958 951 describe un horno de reformado con vapor provisto de tubos llenos de catalizador, en lo que concierne al procedimiento, calentándose estos tubos en una zona de convección.

5 El presente procedimiento se diferencia de la técnica anterior por la ausencia de coproducción de vapor de agua y de electricidad. Además, su nivel de emisión de CO₂ producido conducido a la unidad de hidrógeno es más bajo que el de la técnica anterior, y permite emitir alrededor de 0,5 kg de CO₂ menos conducido por kg de hidrógeno producido.

10 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 representa un esquema del procedimiento Hygensys de acuerdo con la patente FR 2 890 955.

La figura 2 representa un esquema del procedimiento de acuerdo con la presente invención.

15 **Breve descripción de la invención**

20 La presente invención se puede definir como un procedimiento de producción de hidrógeno puro, es decir que tiene un nivel de pureza al menos igual al 99,5 % (en peso), mediante el reformado con vapor de una fracción hidrocarbonada en un reactor intercambiador que utiliza como fluido termoportador unos vapores calientes y a presión generados mediante una cámara de combustión. Con respecto a todos los procedimientos de la técnica anterior, el procedimiento de acuerdo con la presente invención genera una cantidad de vapor de agua que corresponde exactamente a las necesidades del procedimiento, es decir, en primer lugar, al vapor de agua necesario para el reformado con vapor de la carga hidrocarbonada y, en segundo lugar, al suministro de energía de la turbina de vapor que permite accionar el compresor que suministra el nivel de presión requerido sobre el fluido termoportador.

30 Se entiende por "exactamente" una cantidad de vapor de agua igual a las necesidades definidas con anterioridad con una diferencia de más o menos un 10 %, sabiendo que un dispositivo de control y regulación de la presión de los vapores que recurre a una válvula situada aguas abajo de los intercambiadores sobre la línea de evacuación de dichos vapores tras su paso por el reactor de reformado con vapor, permite absorber el más o menos 10 % de variaciones permitidas en torno al punto de funcionamiento nominal del procedimiento.

35 De manera más precisa, el procedimiento de producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de una fracción de petróleo de acuerdo con la presente invención utiliza una cámara de combustión (27) que produce unos vapores calientes (34) a partir de un flujo de aire (20) y de gas combustible (19).

40 Dichos vapores calientes (34) se ponen a presión mediante el compresor (32) y aportan sus calorías al nivel del reactor intercambiador (25) en el interior del cual se llevan a cabo las reacciones de reformado con vapor de la carga de hidrocarburo (1) mezclada con el vapor (17).

La carga de hidrocarburo (1) puede estar constituida por cualquier tipo de fracciones de petróleo, incluido el gas natural, y será de manera preferente una fracción con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, y de manera preferente comprendido entre 1 y 5.

45 El efluente reactivo (2) constituido esencialmente por una mezcla de hidrógeno y de monóxido de carbono (llamado por el experto en la materia "gas de síntesis") se enfría en una serie de intercambiadores con las referencias (11), (12), (13), y los vapores (35) a la salida del reactor (25) se enfrían en otra serie de intercambiadores (6-1) (7-1) que permiten generar el vapor de agua que introducen los flujos (8), (8') y (9) en el matraz (5).

50 El número de intercambiadores que permite el enfriamiento del efluente reactivo (2) tales como (11), (12), (13), el número de intercambiadores que permiten el enfriamiento de los vapores (35) tales como (6-1) (7-1) y el número de líneas tales como (8), (8') (9) que conducen al matraz (5), no son excluyentes y se dan aquí en relación con la figura 2 para permitir que se entienda mejor la descripción.

55 Dicho vapor de agua se utiliza una primera parte (17) mezclado con la carga que hay que tratar (1), y una segunda parte (21) se utiliza para alimentar la turbina (33) que suministra la energía necesaria para el compresor (32).

60 El procedimiento de producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de una fracción de petróleo de acuerdo con la presente invención produce, por lo tanto, una cantidad de vapor de agua (18) que se utiliza por completo en el propio procedimiento, procediendo de la siguiente manera:

- el flujo de vapor de agua de procedimiento (17) se envía mezclado con la carga hidrocarbonada (1) al reactor de reformado con vapor (25) controlando su caudal para ajustar la relación en masa entre el vapor de agua (17) y el caudal de carga hidrocarbonada (1) en un valor comprendido entre 1,5 y 3, y de manera preferente comprendido entre 1,5 y 2;

- el vapor de agua producido restante (21) se utiliza para alimentar la turbina de vapor (33) asociada al compresor (32), controlándose el flujo de aire (20) que alimenta dicho compresor (32) por medio de la válvula (36) situada sobre el circuito de vapores (35) aguas abajo de los intercambiadores (7-1) y (6-1), de tal manera que la presión de funcionamiento del compresor (32) se ajuste entre 3 y 5 bares absolutos para mantener en la curva característica de dicho compresor.

En una variante del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el gas efluente (2) (denominado "gas de síntesis"), que se vuelve efluente (37) tras su enfriamiento en la serie de intercambiadores (11), (12), (13) se introduce por el conducto (16) tras su separación del agua en el separador (14) en la unidad de separación por cribado (40) que produce, por una parte, el hidrógeno del procedimiento (41) con un nivel de pureza superior al 99,9 % en peso, y, por otra parte, un gas de purga (42) que se comprime mediante el compresor (43) para constituir el gas de combustión (22) que alimenta la cámara de combustión (27), eventualmente mezclado con un gas combustible complementario (19).

El procedimiento de producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de acuerdo con la presente invención produce una cantidad de CO₂ emitida al exterior que es inferior a 9,5 kg por m³ de hidrógeno producido, lo que representa un ratio inferior al de todos los procedimientos de reformado con vapor de acuerdo con la técnica anterior.

La fracción de petróleo utilizada como carga del procedimiento puede ser cualquier fracción hidrocarbonada con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, y de manera preferente comprendido entre 1 y 5. La carga que hay que tratar puede ser en particular gas natural.

Descripción detallada de la invención

La buena comprensión del procedimiento de acuerdo con la invención precisa la descripción del esquema de la figura 1. Este esquema presenta el procedimiento Hygensys y la presente invención puede verse como una adaptación a las situaciones en las que el emplazamiento no tiene necesidad de vapor (aparte del que necesita el propio procedimiento de reformado con vapor), ni de electricidad.

La carga, de manera preferente gas natural, se envía por el conducto (1) mezclada con el vapor de agua que llega por el conducto (17) hacia el reactor intercambiador (25). El catalizador está dispuesto dentro de unos tubos de bayoneta (24) del reactor intercambiador (25) calentados por los vapores a presión procedentes de un generador de gas caliente (26), y recalentados en una cámara de combustión (27), mediante la combustión de un gas combustible (44). A la salida del reactor intercambiador (25), los vapores se calientan de nuevo en la cámara de combustión (28), antes de que entren en la turbina de expansión (29), accionando el alternador (30).

Los vapores todavía calientes a la salida de la turbina (29) entran en una sección de recuperación de calor (31). El calor se recupera produciendo vapor en la zona (6) y sobrecalentándolo en la zona (7) de la sección de recuperación (31).

El efluente del reactor intercambiador (25) llamado "gas de síntesis" (2) sale del reactor (25) en torno a los 600 °C. Este se envía hacia el intercambiador (11), para enfriarse mediante el intercambio indirecto de calor con agua de caldera que llega por el conducto (10) y que vuelve en forma parcialmente vaporizada por el conducto (8) hacia el matraz de vapor (5).

El efluente reactivo (3) que sale del intercambiador (11) se enfría a continuación en el intercambiador de calor (12) mediante el intercambio indirecto de calor con agua de caldera (6) que se precalienta y se envía hacia el matraz de vapor (5).

El efluente reactivo (4) que constituye el gas de síntesis se enfría a continuación en el intercambiador de calor (13) mediante el intercambio indirecto de calor con agua de refrigeración (o eventualmente aire) antes de alimentar el matraz (14) dentro del cual se separa el agua residual (15) y la mezcla (H₂, CO y CO₂) recuperada por el conducto (16).

El flujo del conducto (16) se dirige hacia una sección de separación por cribado (40) que va a separar el hidrógeno puro (41) de la purga (42) que se va a comprimir mediante el compresor (43).

Una parte (44) de dicha purga (42) se quema dentro de las cámaras de combustión (27) y (28), comprimiéndose el resto en el compresor (45) antes de enviarlo por el conducto (46) hacia el generador de gas caliente (26), para quemarlo mezclado con el gas combustible (19).

La cantidad de vapor producida por supuesto se reduce claramente con respecto a un procedimiento de reformado con vapor de acuerdo con la técnica anterior, pero hay una mayor producción de electricidad al nivel del alternador (30), producción que no necesariamente se desea al mismo tiempo que la producción de hidrógeno.

La descripción del esquema del procedimiento de acuerdo con la presente invención se realiza por medio de la figura 2. Los elementos del esquema de acuerdo con la invención y del esquema de acuerdo con el procedimiento Hygensys que tienen la misma función conservan el mismo número en las figuras 1 y 2.

5 Esto permite darse cuenta de que el esquema de acuerdo con la invención se simplifica con respecto al esquema Hygensys ya que los elementos (29) y (30), y (45) han desaparecido y los intercambiadores complejos (7) y (6) se sustituyen por los intercambiadores simples (7-1) y (6-1). Se entiende por intercambiadores simples unos intercambiadores de haz de tubos y coraza, como los que corresponden a la norma de fabricación TEMA o CODAP. Este aspecto es importante desde el punto de vista económico ya que la diferencia de coste entre unos
10 intercambiadores estándar y unos intercambiadores especiales puede ser fácilmente del doble, e incluso del triple.

De manera más precisa, el esquema de acuerdo con la invención se puede describir de la siguiente manera:

15 La carga, de manera preferente gas natural, se envía por el conducto (1) mezclada con el vapor de agua que llega por el conducto (17) hacia el reactor intercambiador (35).

El catalizador está dispuesto dentro de unos tubos de bayoneta (24) calentados por los vapores (34) a presión procedentes de un compresor (32) asociado a una turbina (33), y se vuelven a calentar en una cámara de combustión (27), mediante la combustión de un gas combustible, constituido principalmente por purga (22) y por un
20 gas complementario (19), con un flujo de aire (20).

A la salida del reactor (25), los vapores todavía a presión (35) entran en dos intercambiadores en serie (7-1) y (6-1) que son unos intercambiadores simples de tipo estándar.

25 El calor de los vapores (35) se recupera produciendo vapor de agua en el intercambiador (6-1) y sobrecalentándolo dentro del intercambiador (7-1).

El efluente reactivo (2) del reactor de reformado con vapor (25) (llamado "gas de síntesis") sale del reactor (25) en torno a los 600 °C. Este se envía al primer intercambiador (11), para enfriarlo mediante el intercambio indirecto de calor con agua de caldera que llega por el conducto (10) y que vuelve en forma parcialmente vaporizada por el
30 conducto (8') hacia el matraz de vapor (5).

El efluente reactivo parcialmente enfriado (3) se enfría a continuación en el intercambiador de calor (12) mediante el intercambio indirecto de calor con agua de caldera (6) que está precalentada y se envía hacia el matraz de vapor (5) convirtiéndose en el flujo (8).

El efluente reactivo (4) resultante del enfriamiento en el intercambiador (12) se enfría a continuación en el intercambiador de calor (13) mediante el intercambio indirecto de calor con agua de refrigeración (o eventualmente
40 aire, si el nivel de temperatura lo permite) antes de alimentar el matraz separador (14).

En este matraz separador (14) se separa el agua residual (15) y la mezcla H₂, CO y CO₂ (que constituye el "gas de síntesis") que sale de dicho matraz (14) por el conducto (16), hacia una sección de separación por cribado (40) que va a separar el hidrógeno puro (41) de la purga (42) que se comprime mediante el compresor (43) para constituir el gas de combustión (22) que alimenta la cámara de combustión (27), eventualmente mezclado con un gas
45 combustible complementario (19).

Una primera parte del vapor de agua producido por los intercambiadores (6-1), (11) y (12) y sobrecalentado dentro del intercambiador (7-1) se envía hacia el reactor de reformado con vapor (25) por el conducto (17), y la segunda parte (21) alimenta la turbina de vapor (33) que acciona el compresor (32).

50 La presión de salida del compresor (32) se ajusta de tal modo que no haya ningún exceso de vapor de agua.

Los intercambiadores (6-1) y (7-1) son simples intercambiadores a presión (tipo tubo/coraza de tipo estándar).

55 **Ejemplo comparativo**

Se considera una producción de 100.000 Nm³/h de hidrógeno con un nivel de pureza del 99,9 % en peso.

60 De acuerdo con la técnica anterior del procedimiento Hygensys, se necesitan 32,1 toneladas/h de gas natural y se coproducen 18 toneladas/h de vapor y 28 MW de electricidad (MW es la abreviatura de mega vatios, esto es 10⁶ vatios).

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, únicamente se necesitan 29,7 toneladas/h de gas natural, y no hay ninguna excedente de producción de vapor de agua (ni ninguna producción de energía eléctrica).

65 Además, el coste de la unidad se reduce con respecto al caso de la técnica anterior, ya que no se necesita la turbina

de expansión (29).

Al ser más bajo el consumo de gas natural, el CO₂ emitido también se reduce a 84 toneladas/h (esto es 9,1 kg de CO₂/ kg de hidrógeno) en lugar de 87,9 en el procedimiento Hygensys (esto es 9,5 kg de CO₂/ kg de hidrógeno).

5 Se ofrece a continuación un balance de materia del procedimiento de acuerdo con la invención para los flujos principales:

10 Carga (1): 29,4 toneladas/h.

Vapor de agua del procedimiento (17): 64,6 tonelada/h.

Vapor de agua (21) necesario para el accionamiento de la turbina (33): 56,9 toneladas/h.

15 Vapores calientes (34): 411,3 toneladas/h.

H₂ producido (41): 9,2 toneladas/h.

Gas de combustión (22): 64,7 toneladas/h.

20 Condensados (15): 20,2 toneladas/h.

Gas combustible complementario (19): 0,36 toneladas/h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de una fracción de petróleo que utiliza una cámara de combustión (27) que produce unos vapores calientes (34) a partir de un flujo de aire (20) y de gas combustible (19), poniéndose a presión dichos vapores calientes (34) mediante un compresor (32), y que aportan sus calorías al nivel de un reactor intercambiador (25) en el interior del cual se llevan a cabo las reacciones de reformado con vapor de la carga de hidrocarburo (1) mezclada con el vapor (17), enfriándose el efluente reactivo (2), denominado gas de síntesis, en una serie de intercambiadores, y enfriándose los vapores (35) en otra serie de intercambiadores (6-1) (7-1) que permiten generar vapor de agua (8), (8'), (9') introducido dentro de un matraz (5), procedimiento en el cual el vapor de agua (18) producido por el procedimiento se utiliza por completo en el propio procedimiento, procediendo de la siguiente manera:

- el vapor de agua del procedimiento (17) se envía mezclado con la carga hidrocarbonada (1) al reactor de reformado con vapor (25) controlando su caudal para ajustar la relación en masa entre el caudal de vapor de agua (17) y el caudal de carga hidrocarbonada (1) en un valor comprendido entre 1,5 y 3, y de manera preferente comprendido entre 1,5 y 2;

- el vapor de agua producido restante (21) se utiliza para alimentar la turbina de vapor (33) asociada al compresor (32), controlándose el caudal de aire (20) que alimenta dicho compresor (32) por medio de la válvula (36) situada sobre el circuito de vapores (35) aguas abajo de los intercambiadores (7-1) y (6-1), de tal modo que la presión de funcionamiento del compresor (32) se ajuste entre 3 y 5 bares absolutos para mantenerse en la curva característica de dicho compresor.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el gas efluente (2), denominado gas de síntesis, que se vuelve efluente (37) tras su enfriamiento en la serie de intercambiadores (11), (12), (13), se introduce en la unidad de separación por cribado (40) que produce, por una parte, el hidrógeno del procedimiento (41) con un nivel de pureza superior al 99,9 % en peso y, por otro lado, un gas de purga (42) que se comprime mediante el compresor (43) para constituir el gas de combustión (22) que alimenta la cámara de combustión (27), eventualmente mezclado con un gas combustible complementario (19).

3. Procedimiento de producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual la carga del reactor de reformado con vapor es una fracción de petróleo con un total de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, y de manera preferente comprendido entre 1 y 5.

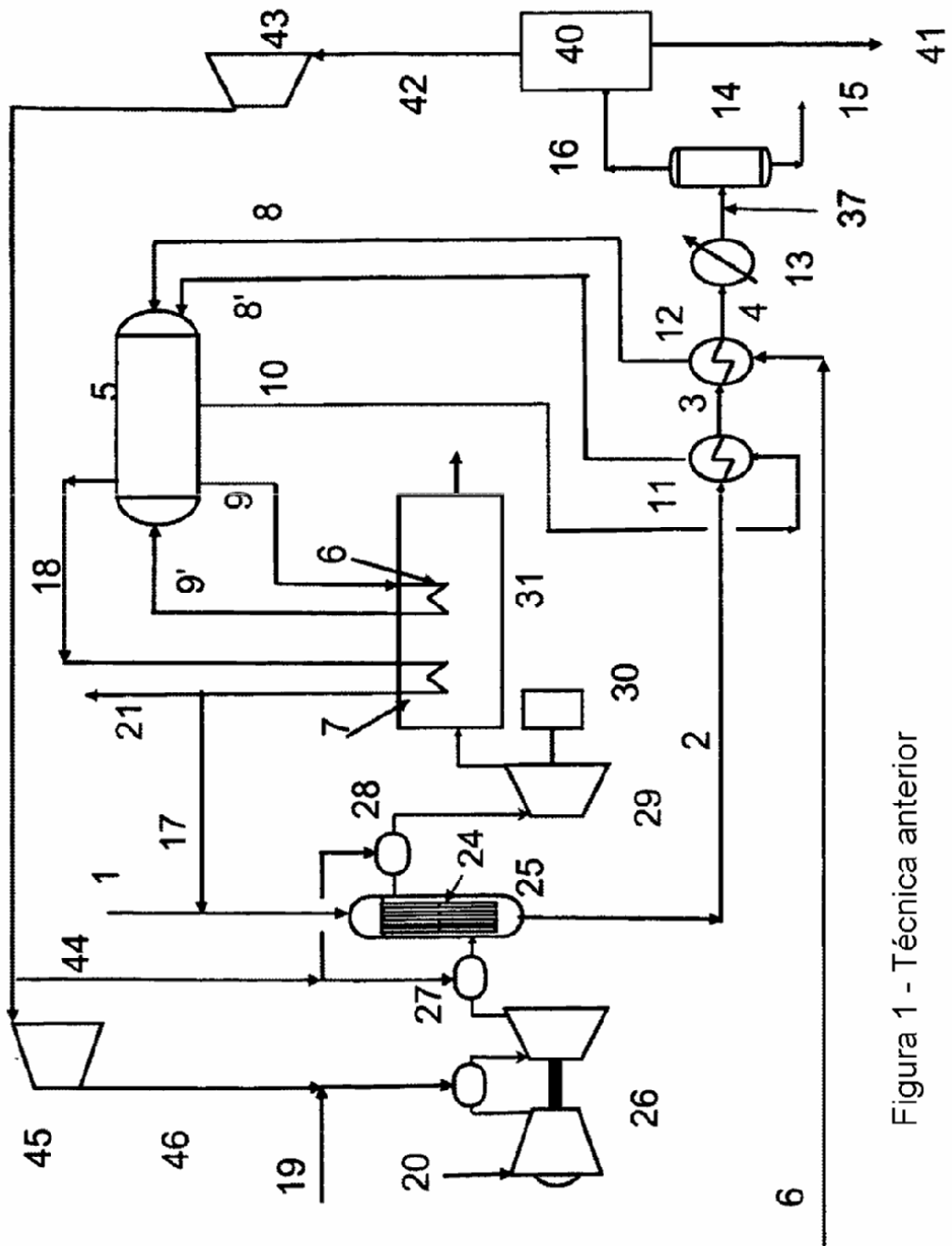


Figura 1 - Técnica anterior

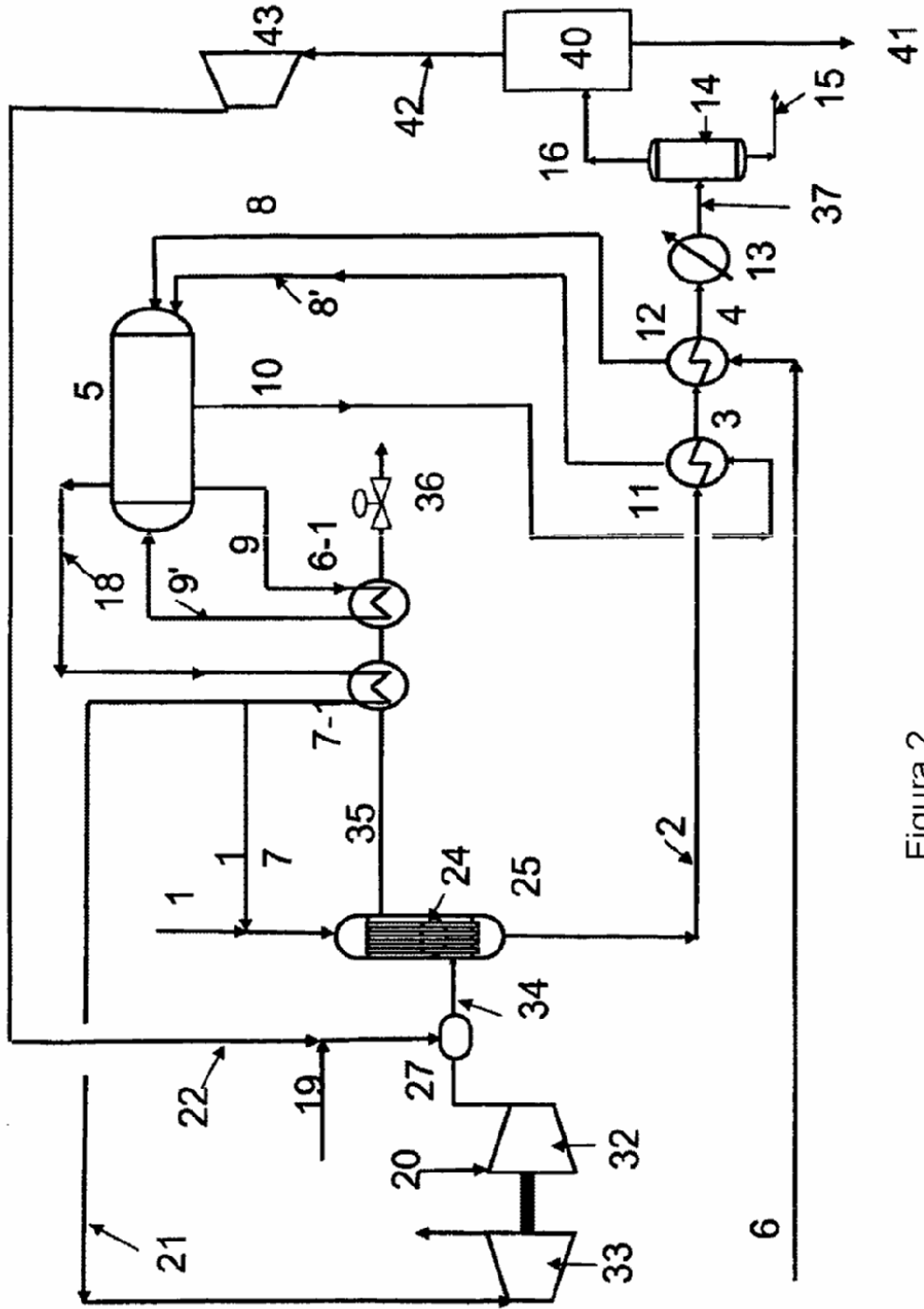


Figura 2