

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 231**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/00** (2006.01)

**C01B 3/32** (2006.01)

**C01B 17/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2005 E 05818510 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 1838611**

54 Título: **Método de reformado de metano con vapor**

30 Prioridad:

**18.11.2004 US 990485**

**14.06.2005 US 151223**

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

**22.01.2014**

73 Titular/es:

**PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)  
39 OLD RIDGEBURY ROAD  
DANBURY, CT 06810-5113, US**

72 Inventor/es:

**DRNEVICH, RAYMOND FRANCIS y  
PAPAVASSILIOU, VASILIS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 439 231 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

Método de reformado de metano con vapor

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método de reformado de metano con vapor en el que una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene metano y/o hidrocarburos con dos o más átomos de carbono se convierte en un producto intermedio dentro de un reactor catalítico y el producto intermedio se reforma posteriormente en un reformador de metano con vapor para producir, a su vez, un producto de gas de síntesis. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método tal en el que el reactor catalítico es capaz de funcionar tanto en un modo que implica la hidrogenación de hidrocarburos y compuestos de azufre en hidrocarburos saturados y ácido sulfhídrico como en un modo alternativo que implica el uso de oxígeno para producir hidrógeno adicional.

**Antecedentes de la invención**

15 En una operación típica del reformador de metano con vapor para la producción de hidrógeno, el gas natural se pretrata para retirar el azufre. Esto se consigue por hidrogenación del azufre orgánico dentro de un hidrotratador, que convierte el azufre orgánico en ácido sulfhídrico, seguido de la retirada del ácido sulfhídrico en un lecho quimiadsorbente utilizando, por ejemplo, un adsorbente de óxido de cinc. La alimentación desulfurada se mezcla después con vapor y se reforma en el reformador de metano con vapor para producir una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono. Dicha corriente de gas de síntesis puede procesarse adicionalmente para producir hidrógeno.

20 Las instalaciones de reformado de metano con vapor son relativamente inflexibles con respecto a la variabilidad en la cantidad de hidrógeno producido y el tipo de alimentaciones que pueden procesarse y finalmente reformarse. La cantidad de hidrógeno producido normalmente se ajusta según el diseño de la planta. Para la mayoría de las plantas la cantidad de hidrógeno producido solo puede rebajarse respecto a la producción normal reduciendo el caudal de reactivos y la tasa de combustión. La alimentación a una instalación de reformado de metano con vapor es normalmente gas natural. Sin embargo, es deseable procesar las corrientes de hidrocarburo que contienen hidrocarburos con más de dos átomos de carbono dentro de un reformador de metano con vapor. Una fuente común para estas corrientes de hidrocarburo incluye corrientes de sub-productos de refinerías, instalaciones de producción química y operaciones de producción de metal. En muchos casos estas corrientes tienen un elevado contenido de olefina.

30 En las refinerías se produce una diversidad de corrientes de descarga gaseosa a partir de procesos tales como craqueo catalítico fluido, coquización, reformado catalítico, hidrocrqueo y etc. Generalmente, todas estas corrientes se usan para combustible en hornos y para fabricar vapor. Muchas refinerías producen una mayor cantidad de este gas combustible que la que pueden usar económicamente. Puesto que estas corrientes tienen un elevado contenido de hidrocarburo y, generalmente, un contenido moderado de hidrógeno, podrían reformarse potencialmente para producir gases de síntesis que se usan a su vez para producir hidrógeno. El hidrógeno es una materia prima más valiosa que cualquier combustible o vapor. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, tales alimentaciones tienen un elevado contenido de olefina y un elevado contenido de otros hidrocarburos con más de dos átomos de carbono que hace problemático su tratamiento dentro del hidrotratador convencional. Además, tales corrientes tienden a formar carbono sobre el catalizador dentro del reformador de metano con vapor causando la pérdida ocasional de actividad del catalizador de reformado.

40 Las nuevas instalaciones de producción de hidrógeno pueden diseñarse para utilizar corrientes con elevado contenido de olefina o elevado contenido de otros hidrocarburos con más de dos átomos de carbono. En tales instalaciones, el hidrotratador está diseñado para hidrogenar olefinas a alcanos y un pre-reformador convierte los otros hidrocarburos con más de dos átomos de carbono en metano, monóxido de carbono e hidrógeno.

45 En una instalación de producción de hidrógeno existente son necesarias complicadas modificaciones para permitir la utilización de corrientes con elevado contenido de olefina y elevado contenido de otros hidrocarburos con más de dos átomos de carbono. Asimismo, el hidrotratador existente tendrá que ser reemplazado y se requerirá un pre-reformador para que funcione de la manera expuesta anteriormente. Asimismo, el nuevo hidrotratador requerirá un reactor más grande con un catalizador más caro y, posiblemente, un medio para diluir la alimentación al hidrotratador, por ejemplo, reciclando parte del efluente del hidrotratador. Añadir un pre-reformador aguas arriba de un reformador de metano con vapor existente requiere modificaciones al reformador primario existente tales como añadir tubos de intercambio de calor para precalentar la alimentación de combustible al pre-reformador y un reactor del pre-reformador. Las modificaciones al reformador existente son costosas y requieren la parada del reformador durante un periodo de tiempo prolongado. La producción de vapor disminuirá también puesto que parte del calor que se usaba para producir vapor se requiere ahora para el pre-reformador. Todas estas modificaciones son costosas y, además, la interrupción de la operación del reformador hace que tales modificaciones en los reformadores existentes sean muy difíciles de justificar en una base económica.

El hidrotratador, incluso cuando se reemplaza con uno capaz de procesar olefinas está no obstante limitado en la concentración de olefinas que pueden tratarse. La reacción de hidrogenación es exotérmica y un exceso de olefinas

puede provocar un aumento de temperatura indeseable. El catalizador de hidrogenación es típicamente un catalizador basado en níquel-molibdeno o cobalto-molibdeno. El catalizador de hidrogenación tiene un intervalo operativo de aproximadamente 260°C a aproximadamente 415°C. Por debajo de 260°C la reacción catalítica es muy lenta y por encima de 415°C el catalizador pierde actividad rápidamente. Debido a la velocidad de reacción y a tales limitaciones de temperatura, las velocidades espaciales que son mayores que aproximadamente 4000 h<sup>-1</sup> son demasiado altas para una reducción eficaz de las olefinas. Adicionalmente, cada 1% en volumen de olefinas en el gas de alimentación da como resultado un aumento de temperatura de aproximadamente 40°C. Dado el limitado intervalo de temperatura operativo, la utilidad del hidrotratador se ha visto limitada a alimentaciones de hidrocarburo con menos de aproximadamente el 5% de olefinas y una baja variabilidad en el contenido de olefina. En cualquier caso, los hidrotratadores son dispositivos grandes y caros cuando se usan para procesar cualquier tipo de alimentación de hidrocarburo que contenga cantidades significativas de olefinas.

El pre-reformador que se usaría para tratar hidrocarburos de orden superior tiene también limitaciones operativas. Los pre-reformadores son generalmente reactores catalíticos adiabáticos que tratan la alimentación entrante convirtiendo los hidrocarburos de orden superior y algo del metano en hidrógeno, monóxido de carbono, agua y dióxido de carbono. De esta manera, se evita que los hidrocarburos de orden superior presentes dentro de la alimentación se craqueen térmicamente y produzcan un depósito de carbono sobre el catalizador dentro del reformador de metano con vapor. El catalizador del pre-reformador es un catalizador basado en níquel que es más activo, y más caro que el catalizador de reformador típico y también es más sensible a las alteraciones del proceso. Por ejemplo, el sobrecalentamiento puede dar como resultado una pérdida de actividad de manera que las condiciones de alimentación al pre-reformador deben controlarse cuidadosamente. El catalizador del pre-reformador no puede aceptar corrientes de alimentación que contienen olefina y típicamente está ubicado después del hidrotratador y la unidad de eliminación de azufre. El precatalizador de reformado tiene una vida útil más corta que el catalizador de reformado y, por lo tanto, requiere paradas adicionales de la planta para la sustitución del catalizador.

Los reformadores de metano con vapor pueden diseñarse para manipular una alimentación de hidrocarburo que contiene alcanos con más de dos átomos de carbono con el uso de un catalizador alcalizado o con una elevada relación de vapor a carbono. Sin embargo, el álcali en tal catalizador, puede migrar y ensuciar los equipos aguas abajo y el aumento de la relación de vapor a carbono reduce la eficiencia energética de la planta.

Se ha propuesto reformar corrientes que tienen un elevado contenido de olefina por oxidación catalítica parcial. En la Solicitud de Patente de Estados Unidos 2004/0156778 se genera un reformado rico en hidrógeno a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburo que comprende olefinas y alcanos, por ejemplo, gas propano licuado. En el proceso descrito en esta solicitud de patente, la corriente de alimentación de hidrocarburo que comprende olefinas y alcanos se pretrata por oxidación catalítica parcial. La corriente de alimentación se alimenta al reactor de oxidación catalítica parcial a una temperatura de menos de 300°C y la temperatura de la corriente de gas resultante se mantiene por debajo de 400°C. Se requieren estas bajas temperaturas específicamente por el tipo de corrientes que se contempla que se van a procesar en esta patente, en concreto corrientes con un elevado contenido de propano y un contenido de olefina relativamente bajo. De acuerdo con la patente a mayor temperatura, en las condiciones de alimentación definidas en la patente, el propano en tales corrientes tenderá a descomponerse en olefinas, propileno y etileno, que se añadirá al contenido de olefina de tales corrientes.

Si las descargas gaseosas de refinería se trataban por el proceso descrito anteriormente, el contenido de olefina no se reduciría suficientemente y los otros hidrocarburos con dos o más átomos de carbono aún serían problemáticos. En cualquier caso, con respecto a los reformadores de metano con vapor existentes, las olefinas superiores y otros hidrocarburos con más de dos átomos de carbono presentes dentro de tales descargas gaseosas como se han analizado anteriormente desactivarán el catalizador de reformado por coquización. En tal caso, el proceso descrito en esta patente no presenta una alternativa para tratar tales descargas gaseosas.

Puede usarse un proceso de oxidación catalítica parcial para convertir sustancialmente tales descargas gaseosas en un gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno. Sin embargo, tal proceso requerirá significativamente más oxígeno, que es caro, y si se añade como un sistema de pretratamiento para un reformador de metano con vapor, aumenta significativamente el coste de fabricación de hidrógeno. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 5.720.901 describe un proceso para producir un gas de síntesis por oxidación parcial de hidrocarburos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono en el que se añade oxígeno a la alimentación a una relación de oxígeno a carbono que varía entre 0,3 y 0,8 y opcionalmente vapor a una relación de vapor a carbono que varía de 0,0 a 3,0. El proceso se realiza a una temperatura de al menos 950°C. En el proceso de esta patente, los compuestos que contienen azufre tales como ácido sulfhídrico, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, tiofenos, mercaptanos y sulfuros son un componente deseable de la alimentación que se va a tratar en tanto que tales compuestos reducen la formación de amoníaco y cianuro de hidrógeno. Tales compuestos de azufre se convertirán en ácido sulfhídrico que puede retirarse mediante una unidad de desulfuración, por ejemplo, una que contiene óxido de cinc, para producir un producto de gas de síntesis que puede suministrarse a una aplicación sensible al azufre tal como Fischer-Tropsch.

Como se analizará, la presente invención proporciona un método de reformado de metano con vapor para producir un gas de síntesis utilizando un reactor catalítico de modo dual, que se define en esta memoria como un reactor catalítico que, con el mismo catalizador, puede funcionar en un modo de operación oxidativo catalítico que consume

oxígeno para pre-tratar alimentaciones que contienen hidrocarburo al reformador de metano con vapor para aumentar la producción de hidrógeno o pueden usarse en un modo de operación de hidrogenación catalítica sin consumo de oxígeno para pre-tratar alimentaciones convirtiendo olefinas en hidrocarburos saturados. En ambos modos de operación, los compuestos de azufre se reducirán químicamente a ácido sulfhídrico de manera que no se requiere el uso de un hidrotrotador convencional, al menos en las instalaciones nuevas. Tal método tiene aplicabilidad particular en el tratamiento de alimentaciones de descargas gaseosas de refinería y composiciones similares que contienen niveles objetables de hidrocarburos, de manera que tal alimentación puede usarse con un reformador de metano con vapor diseñado convencional para una alimentación de gas natural.

### Sumario de la invención

10 La presente invención proporciona un método de reformado de metano con vapor en el que una corriente de alimentación que comprende olefinas e hidrógeno se calienta a una temperatura no mayor que 600°C. El hidrógeno y las olefinas en la corriente de alimentación se ponen en contacto con un catalizador del Grupo VIII capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial y se hacen reaccionar catalíticamente sin oxígeno para producir una corriente de producto intermedio que contiene hidrocarburos saturados formados a partir de la hidrogenación de las olefinas. El calentamiento de la corriente de alimentación es suficiente y/o las olefinas están presentes en la corriente de alimentación en una cantidad suficiente para que la corriente de producto intermedio se produzca a una temperatura de mayor que 400°C pero no mayor que 650°C. Esta temperatura es necesaria para que transcurran las reacciones catalíticas. Una corriente de alimentación del reformador, formada al menos en parte por la corriente de producto intermedio y una corriente de vapor, se hace reaccionar en un reformador de metano con vapor para obtener una corriente de producto de gas de síntesis que contiene hidrógeno, monóxido de carbono, agua y dióxido de carbono. La reacción catalítica del hidrógeno y las olefinas se realiza dentro de un reactor que contiene el catalizador a una velocidad espacial de 10.000 h<sup>-1</sup> a 100.000 h<sup>-1</sup> y con una cantidad de hidrógeno suficiente para que la corriente de alimentación del reformador tenga un contenido de olefina menor que el 0,5% de olefinas en volumen en una base en seco.

25 Las olefinas tienden a desactivar los catalizadores utilizados en los reformadores de metano con vapor y, por tanto, su conversión en hidrocarburos saturados, como se ha descrito anteriormente, permite tratar corrientes de alimentación que tienen una elevada concentración de olefinas. Las descargas gaseosas de refinería pueden contener olefinas a una concentración mayor que aproximadamente el 3% en volumen en una base en seco y el método de la presente invención tiene aplicación particular para poder tratar y reformar tales alimentaciones. Diversos compuestos de azufre constituyen otro veneno para el catalizador. Cuando la corriente de alimentación contiene compuestos de azufre, el hidrógeno puede hacerse reaccionar también con los compuestos de azufre durante la reacción catalítica, de manera que la corriente de producto intermedio contiene también el ácido sulfhídrico formado a partir de la hidrogenación de los compuestos de azufre. Después, la corriente de producto intermedio puede enfriarse y tratarse para retirar el ácido sulfhídrico de manera que la corriente de producto intermedio no contenga más de 0,1 ppm de ácido sulfhídrico después de haber sido tratada. Después, la corriente de alimentación del reformador puede formarse al menos en parte mediante la corriente de producto intermedio después de haber sido tratada. Debe observarse que la reacción catalítica contemplada por el modo de operación mencionado anteriormente es un proceso catalítico netamente exotérmico en el que el hidrógeno y los hidrocarburos insaturados se combinan en una reacción de adición para producir hidrocarburos saturados y/o reducir químicamente los compuestos de azufre a ácido sulfhídrico. Puede añadirse vapor en un modo de operación tal que ocurra el reformado en un grado limitado y las temperaturas sean moderadas. Debe indicarse adicionalmente que el hidrógeno dentro de la alimentación puede ser el que está naturalmente presente o se añade a través de la recirculación de producto, según sea necesario para soportar la reacción de hidrogenación requerida.

45 Como apreciarán los expertos en la materia, la presente invención contempla un reactor que funciona a una velocidad espacial de 5 a 50 veces la de un hidrotrotador convencional y, por lo tanto, tal reactor puede ser una unidad más o menos cara que un hidrotrotador que utiliza un catalizador convencional de hidrotrotador. Por lo tanto, la aplicación de la presente invención a un reformador de metano con vapor es más rentable que obtener un hidrotrotador convencional cuando se van a tratar corrientes que contienen olefinas y/o azufre. Se observa también que, puesto que son posibles mayores temperaturas operativas, pueden tratarse concentraciones de olefinas mucho mayores.

55 Como se ha indicado anteriormente, la presente invención tiene aplicación particular en el tratamiento de corrientes de descarga gaseosa de refinería y similares. En un aspecto específico de la presente invención, una corriente de alimentación que comprende no menos de aproximadamente un 15% en volumen en una base en seco de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono y/o al menos aproximadamente un 3% en volumen de olefinas se calienta a una temperatura no mayor que 600°C. Cualquiera de estos contenidos de hidrocarburo podría evitar el reformado de la alimentación en un reformador de metano con vapor diseñado para gas natural. En este sentido, aunque los hidrocarburos de orden superior podrían tolerarse a través del ajuste de la relación de vapor a carbono, las olefinas no pueden tolerarse. Los hidrocarburos y/o las olefinas, y también el vapor y el oxígeno, se ponen en contacto con un catalizador capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial y se hacen reaccionar catalíticamente a una relación de oxígeno a carbono de menos de 0,25 y una relación de vapor a carbono de menos de 0,5 para producir una corriente de producto intermedio.

Debe observarse que la reacción catalítica contemplada por el anterior modo de operación de la presente invención es un proceso catalítico netamente exotérmico realizado con la adición de oxígeno y vapor y en el que el contenido de hidrocarburo de la alimentación está parcialmente oxidado y parcialmente reformado y cualquier contenido de azufre tiende a reducirse químicamente a ácido sulfhídrico. Por tanto, la corriente de producto intermedio contiene hidrocarburos que posteriormente se reforman por reformado de metano con vapor dentro del reformador de metano con vapor.

Se hace reaccionar una corriente de alimentación del reformador, formada al menos en parte con la corriente de producto intermedio, y una corriente de vapor en un reformador de metano con vapor para obtener una corriente de producto de gas de síntesis que contiene hidrógeno, monóxido de carbono, agua y dióxido de carbono. La reacción catalítica se realiza dentro de un reactor que contiene el catalizador a una velocidad espacial de  $10.000 \text{ h}^{-1}$  a  $100.000 \text{ h}^{-1}$  y con una cantidad de oxígeno suficiente para que la corriente de producto intermedio se produzca a una temperatura de entre  $500^\circ\text{C}$  y  $860^\circ\text{C}$ . La relación de oxígeno a carbono y la relación de vapor a carbono se selecciona de manera que la corriente de alimentación del reformador tenga un contenido de hidrocarburo que consiste en metano, menos del 0,5% de olefinas en volumen en una base en seco, menos del 10% de alcanos con dos o más átomos de carbono en volumen en una base en seco, no más del 1% en volumen en una base en seco de hidrocarburos distintos de alcanos y olefinas y comprendiendo el contenido restante hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua.

Cuando la corriente de alimentación que contiene hidrocarburo se trata en las condiciones expuestas anteriormente, las olefinas y otros hidrocarburos con más de dos átomos de carbono se descomponen en metano, monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y agua. Puesto que la corriente de alimentación resultante de un reformador tiene un contenido de alcanos con dos o más átomos de carbono que es menor que el 10% en volumen y un contenido de olefina de menos del 0,5% en volumen, la corriente resultante tiene una composición de hidrocarburo que puede procesarse adicionalmente de manera convencional por reformado de metano con vapor. Las enseñanzas convencionales de la técnica anterior es que los alcanos se convertirán en olefinas a temperaturas por encima de  $400^\circ\text{C}$ . Los inventores han encontrado que, sorprendentemente, con un contenido de vapor muy bajo, no tendrá lugar tal conversión a esa temperatura. En este sentido, se añade justo el agua suficiente de manera que el producto intermedio contiene un contenido de agua suficientemente bajo como para no interferir con la eliminación de azufre aguas abajo, si se requiere. Adicionalmente, la adición de más agua requerirá más oxígeno para mantener la reacción a esa temperatura.

En un aspecto adicional más, la presente invención proporciona un método de reformado de metano con vapor en el que el contenido de hidrógeno de la corriente de producto reformado puede ajustarse económicamente mediante el funcionamiento en un modo de hidrogenación seleccionado para reducir la producción de hidrógeno o un modo oxidativo seleccionado para aumentar la producción de hidrógeno. Alternativamente, el modo de oxidación puede seleccionarse para reducir la tasa de combustión del reformador de metano con vapor cuando se produce una cantidad constante de hidrógeno o, en otras palabras, la cantidad de combustible consultada de esta manera puede reducirse. El hidrotrotador convencional puede eliminarse. En tal aspecto de la invención, una corriente de alimentación que comprende hidrocarburos, compuestos de azufre e hidrógeno se calienta a una temperatura no mayor que  $600^\circ\text{C}$ . Se produce una corriente de producto intermedio haciendo reaccionar catalíticamente el hidrógeno con los hidrocarburos y los compuestos de azufre sin oxígeno. Como resultado, la corriente de producto intermedio contiene hidrocarburos saturados y ácido sulfhídrico formados a partir de la hidrogenación de los hidrocarburos y los compuestos de azufre, respectivamente. El calentamiento de la corriente de alimentación y/o la hidrogenación de los hidrocarburos es suficiente para producir la corriente de producto intermedio a una temperatura mayor que  $400^\circ\text{C}$  pero no mayor que  $650^\circ\text{C}$ .

Alternativamente, el oxígeno, el vapor y los hidrocarburos, el hidrógeno y los compuestos de azufre se hacen reaccionar catalíticamente de manera que la corriente de producto intermedio contiene hidrógeno y monóxido de carbono adicionales producidos por la reacción del oxígeno, el vapor y los hidrocarburos y el ácido sulfhídrico producido por la conversión de los compuestos de azufre. El oxígeno está presente en una cantidad suficiente para que la corriente de producto intermedio se produzca a una temperatura de entre  $500^\circ\text{C}$  y  $860^\circ\text{C}$  y las relaciones de vapor a carbono y de oxígeno a carbono se seleccionan para controlar la cantidad de moles del hidrógeno adicional producido a al menos menor que 0,5 y menor que 0,25, respectivamente. Las reacciones catalíticas del hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de azufre o, alternativamente, del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre se realizan por contacto con un catalizador capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial dentro de un reactor que es el mismo para ambas reacciones catalíticas. Cada una de las reacciones catalíticas se realiza a una velocidad espacial de  $10.000 \text{ h}^{-1}$  a  $100.000 \text{ h}^{-1}$ .

La corriente de producto intermedio se enfría y se trata por retirada del ácido sulfhídrico y de manera que la corriente de producto intermedio no contiene más de 0,1 ppm de ácido sulfhídrico después de haber sido tratada.

Una corriente de alimentación del reformador, formada al menos en parte por la corriente de producto intermedio y una corriente de vapor, se hace reaccionar en un reformador de metano con vapor para obtener una corriente de producto de gas de síntesis que tiene más moles de hidrógeno que los de la corriente de alimentación y la corriente de producto intermedio y que contiene también monóxido de carbono, agua y dióxido de carbono.

En el aspecto de la presente invención mencionado anteriormente, las descargas gaseosas de refinería y similares pueden tratarse y, como tal, la corriente de alimentación puede contener no menos del 15% en volumen en una base en seco de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono y/o al menos el 3% en volumen de olefinas.

5 Durante la reacción catalítica del hidrógeno, el hidrocarburo y los compuestos de azufre, el hidrógeno reacciona con cualquier olefina presente en la corriente de alimentación para producir también hidrocarburos saturados y existe suficiente hidrógeno para obtener un contenido de olefina en la corriente de alimentación del reformador que es menor que el 0,5% en volumen en una base en seco. La reacción catalítica del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre se realiza con la relación de oxígeno a carbono y de vapor a carbono seleccionada, de manera que se obtiene un contenido de hidrocarburo que consiste en metano, menos del 0,5% de olefinas en volumen en una base en seco, menos del 10% de alcanos con dos o más átomos de carbono en una base en seco y no más del 1% en volumen en una base en seco de hidrocarburos distintos de alcanos y olefinas en la corriente de alimentación del reformador.

15 En los dos aspectos anteriores de la presente invención, durante ambas reacciones catalíticas, el reformador de metano con vapor puede hacerse funcionar a una tasa de combustión que permanece sustancialmente inalterada. Como resultado, el hidrógeno adicional producido durante la reacción catalítica del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre aumentan los moles de producto de corriente de gas de síntesis y la velocidad de producción de hidrógeno sobre aquella producida cuando el hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de azufre se hacen reaccionar catalíticamente sin añadir oxígeno. En una operación alternativa, durante la reacción catalítica del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre, el reformador de metano con vapor se hace funcionar a una menor tasa de combustión que durante la reacción catalítica del hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de azufre. Esto permite un menor uso de combustible en el reformador de metano con vapor y, por supuesto, una menor velocidad de producción de total de producto de gas de síntesis e hidrógeno que cuando el reformador de metano con vapor se hace funcionar a una combustión constante. La velocidad de producción de vapor puede ser equivalente a la obtenida durante el modo de hidrogenación.

25 En cualquier realización de la presente invención que implique el modo de operación de hidrogenación catalítica, puede introducirse vapor en el reactor para que participe en las reacciones de reformado con los hidrocarburos. Adicionalmente, en cualquier realización de la presente invención, puede añadirse hidrógeno a una corriente de gas natural para permitir que la corriente de gas natural que se va a tratar por hidrogenación de los compuestos de azufre contenidos en su interior en ácido sulfhídrico y después eliminando el ácido sulfhídrico de manera que la corriente de gas natural contiene menos de 0,1 ppm en volumen en una base en seco de ácido sulfhídrico. La corriente de alimentación del reformador se forma en parte combinando la corriente de gas natural con la corriente de producto intermedio. Alternativamente, la corriente de alimentación puede comprender adicionalmente gas natural. Por ejemplo, una corriente de gas natural puede combinarse con una corriente de descarga gaseosa de refinería y la corriente combinada resultante puede tratarse en el reactor para reducir las olefinas y/o los hidrocarburos de orden superior y compuestos de azufre a ácido sulfhídrico. Como puede apreciarse, tal realización de la presente invención no requeriría un hidrotrotador grande y caro.

40 En los casos en los que la corriente de alimentación no contiene menos del 15% en volumen en una base en seco de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono y/o al menos el 3% en volumen de olefinas, tal corriente de alimentación puede ser una descarga gaseosa de FCC, una descarga gaseosa de un coquizador o un gas de refinería dulce.

Preferiblemente, en cualquier realización de la presente invención, la corriente de alimentación está comprimida a una presión de entre 0,34 y 6,89 bar (5 psi y 100 psi) por encima de la presión de operación del reformador de metano con vapor. La corriente de alimentación preferiblemente tiene un contenido de azufre de menos de aproximadamente 50 ppm.

45 En cualquier realización de la presente invención, el reactor contiene un catalizador soportado del Grupo VIII sobre un monolito metálico.

La corriente de producto intermedio puede tratarse para la eliminación del azufre poniéndola en contacto con un adsorbente de óxido de cinc u óxido de cobre.

#### Breve descripción de los dibujos

50 Aunque la memoria descriptiva concluye con las reivindicaciones señalando claramente la materia objeto que los solicitantes consideran como su invención, se cree que la invención se entenderá mejor cuando se considere en relación a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 ilustra un esquema de un aparato para realizar un método de acuerdo con la presente invención en el que una descarga gaseosa de refinería y gas natural se tratan conjuntamente y posteriormente se reforman;

55 La Figura 2 es una realización alternativa de la Figura 1 en la que la descarga gaseosa de refinería y el gas natural se calientan por separado, la descarga gaseosa de refinería se envía al reactor catalítico de modo dual y el gas natural se envía a un hidrotrotador convencional; y

La Figura 3 es una realización alternativa de la Figura 2 en la que el precalentamiento de la descarga gaseosa de refinería se realiza sin relación directa con el enfriamiento del gas de síntesis.

### Descripción detallada

5 Con referencia a la Figura 1, se ilustra un aparato 1 para realizar un método de acuerdo con la presente invención. El aparato 1 ilustra la integración de la presente invención en un proceso de reformado de metano con vapor convencional para tratar descargas gaseosas de refinería y/o gas natural. En este sentido, aunque las descargas gaseosas de refinería en la Figura 1 se usan en tal proceso para reemplazar parcialmente el gas natural como alimentación al reformador, se entiende que la presente invención podría realizarse con el único objeto de reformar tales descargas gaseosas de refinería o cualquier otra corriente de gas como se ha descrito anteriormente en la que el reformado de metano con vapor sería problemático debido a su contenido de hidrocarburo o tener como su único objeto el refinado de gas natural u otra corriente de gas que tenga un contenido de hidrocarburo que sea completamente compatible con las técnicas convencionales de reformado de metano con vapor. Otras corrientes que se van a tratar pueden tener o no un contenido de azufre objetable a eliminar.

15 En el aparato 1, una corriente de descarga gaseosa de refinería 10, que opcionalmente puede estar combinada con una corriente de reciclado de producto de hidrógeno 12, se comprime en un compresor 14 a una presión de entre 1,36 y 7,91 bar (5 psig y 100 psig) por encima de la presión de operación del proceso de alimentación al reformador de metano con vapor 52, que se analizará posteriormente en la presente memoria. La cantidad de hidrógeno, si lo hubiera, introducido en una corriente de descarga gaseosa de refinería 10 dependerá del contenido de hidrógeno de la corriente de descarga gaseosa de refinería 10. En este sentido, se ha encontrado que algunas corrientes de descarga gaseosa de refinería contienen suficiente hidrógeno para las reacciones de hidrogenación que se analizarán posteriormente en la presente memoria. La corriente de descarga gaseosa de refinería 10 puede ser una descarga gaseosa de un equipo de craqueo catalítico fluido ("FCC"), un gas de refinería dulce, una descarga gaseosa de coquizador u otro tipo de descarga gaseosa que contenga elevadas cantidades de hidrocarburos con más de dos átomos de carbono. Típicamente, la corriente de descarga gaseosa de refinería no contendrá menos de aproximadamente el 15% en volumen en una base en seco de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono y/o al menos aproximadamente el 3% en volumen de olefinas. La siguiente Tabla 1 ilustra composiciones típicas para tales corrientes.

Tabla 1

		Composición del Gas (% fracción molar)		
		descarga gaseosa de FCC	descarga gaseosa de coquizador	SRG
Hidrógeno	% en moles	10,8	26,97	17,2
Metano	% en moles	37,7	52,8	42,1
Etileno	% en moles	15,9	0,6	9,8
Etano	% en moles	15,5	8,9	19,55
Propileno	% en moles	2,84	0,9	3,8
Propano	% en moles	1,65	3,8	1,2
Isobutano	% en moles	0,68	0,5	0,5
Butano	% en moles	0,20	1,3	0,1
1-Buteno	% en moles	0,15	0,2	0,1
1,3-Butadieno	% en moles	0,01	0,2	0,19
Isopentano	% en moles	0,28	0,3	0,5
Pentano	% en moles	0,84	0,4	0,06
1-Penteno	% en moles	0	0,1	0
Hexano+	% en moles	0	0,9	0
Nitrógeno	% en moles	9	0	0
Oxígeno	% en moles	0,02	0	0
Monóxido de Carbono	% en moles	2,15	2,1	3,3
Dióxido de Carbono	% en moles	2,28	0,03	1,6
Total		100	100	100

Aunque no se indica en la Tabla 1 anterior, el contenido de azufre de tales alimentaciones puede variar entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 200 ppm y el contenido de azufre estaría dividido entre mercaptanos, tiofenos, y ácido sulfhídrico. El contenido de azufre del gas natural es típicamente de aproximadamente 5 ppm.

5 Después de la compresión, la corriente comprimida 16 resultante se introduce en un lecho protector 18 conocido, que contiene un adsorbente, típicamente basado en hierro, para reducir las especies de azufre a menos de aproximadamente 25 ppm y metales pesados. Debe observarse que no se requiere el lecho protector 18 si el contenido de azufre es menor que aproximadamente 25 ppm. Alternativamente, puede usarse una columna de adsorción de amina o una combinación de una columna de adsorción de amina y un lecho adsorbente. La corriente tratada 20 resultante se combina con una corriente de gas natural 22 para producir una corriente de alimentación 26. La corriente de alimentación 26 tiene preferiblemente un contenido de azufre de menos de aproximadamente 25 ppm. La corriente de alimentación 26 se precalienta en un calentador de alimentación 27 a una temperatura no mayor que aproximadamente 600°C para evitar el craqueo de hidrocarburos de orden superior que están contenidos en la corriente de alimentación 26. Puede incluirse un lecho protector separado (no mostrado) para la eliminación de cloruro antes del lecho de eliminación de azufre 44 que se analizará posteriormente en la presente memoria. La corriente de alimentación 28 calentada resultante se introduce después en un reactor catalítico de modo dual 30, denominado de esta manera por que contiene un catalizador que es capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial a la temperatura operativa. Como se analizará, el reactor catalítico de modo dual 30 puede funcionar en un modo de hidrogenación catalítica para finalmente producir hidrocarburos saturados a partir de cualquier olefina presente en la alimentación y/o reducir los compuestos de azufre, tales como sulfuro de carbonilo, mercaptanos, tiofenos y otras especies orgánicas de azufre, a ácido sulfhídrico para tratamiento adicional. Alternativamente, el reactor catalítico de modo dual 30 puede hacerse funcionar en un modo de operación oxidativo catalítico utilizando vapor y oxígeno adicional para proporcionar energía mediante oxidación para promover el reformado parcial dentro de esta alimentación y, de esta manera, incrementar la cantidad de producto de hidrógeno que actualmente se fabrica y, también, reducir químicamente los compuestos de azufre. El modo de operación del reactor catalítico de modo dual 30 se controla a través del ajuste de las válvulas 32 y 34 que controlan la adición de oxígeno desde una corriente de oxígeno 36 y vapor desde una corriente de vapor 38, respectivamente.

Durante el modo de operación de hidrogenación, las válvulas 32 y 34 generalmente están cerradas. Sin embargo, la válvula 34 puede abrirse para admitir vapor para controlar las temperaturas dentro del reactor catalítico de modo dual 30 según sea necesario para controlar la temperatura de la reacción, particularmente cuando la corriente de descarga gaseosa de refinería tiene un elevado contenido de olefinas. Como puede apreciarse, el vapor puede añadirse directamente a la corriente de alimentación 26. Durante el modo de operación de hidrogenación, el hidrógeno en la corriente de alimentación calentada 28 y los hidrocarburos insaturados reaccionan para producir hidrocarburos saturados y cualquier especie de azufre restante se reduce químicamente a ácido sulfhídrico para producir así una corriente de producto intermedio 40.

35 Durante el modo de operación oxidativo catalítico ambas válvulas 32 y 34 están abiertas para producir una relación de oxígeno a carbono de menos de aproximadamente 0,25 y una relación de vapor a carbono de menos de 0,5 dentro del reactor catalítico de modo dual 30. La corriente de oxígeno 36 puede ser aire, aire enriquecido en oxígeno u otro gas que contiene oxígeno y, preferiblemente, es una corriente enriquecida en oxígeno que contiene oxígeno en una cantidad de aproximadamente el 85% en volumen y mayor. Esto puede realizarse usando un rociador, una mezcladora estática o un monolito metálico reticulado o de espuma cerámica. El monolito de espuma proporciona una trayectoria tortuosa que puede proporcionar una mezcla segura y completa del oxígeno a una caída de presión relativamente baja. La velocidad de adición de vapor es importante puesto que ayuda al reformado de las olefinas y otros hidrocarburos con más de dos átomos de carbono. Demasiado vapor es indeseable, sin embargo, puesto que el vapor restante afectará negativamente a la capacidad del desulfurador para eliminar el azufre. Adicionalmente, un vapor excesivo reducirá también la temperatura dentro del reactor catalítico de modo dual 30 y evitará la conversión de hidrocarburos de orden superior en metano, monóxido de carbono, hidrógeno, etc.

Los hidrocarburos contenidos en la corriente de alimentación calentada 28 se hacen reaccionar con el oxígeno y el vapor para producir alternativamente una corriente de producto intermedio 40 que tiene una temperatura de entre aproximadamente 500°C y aproximadamente 860°C. La corriente de producto intermedio 40 tiene un contenido de hidrocarburo que consiste en metano, menos de aproximadamente el 0,5% de olefinas en volumen en una base en seco, menos de aproximadamente el 10% de alcanos con dos o más átomos de carbono en una base en seco, no más de aproximadamente el 1% en volumen en una base en seco de hidrocarburos distintos de alcanos y olefinas y un contenido restante que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua. Además, las especies de azufre se reducen químicamente. El contenido de hidrógeno de la corriente de producto intermedio 40 cuando se produce como resultado del modo de reacción oxidativo catalítico es mayor que el producido durante el modo de operación de hidrogenación. A una tasa de combustión constante en el reformador la corriente de producto intermedio del modo oxidativo catalítico dará como resultado que el reformador produzca mayores volúmenes de producto de gas de síntesis en una base en seco y, en consecuencia, más hidrógeno.

60 Como se ha indicado anteriormente, el reactor catalítico de modo dual 30 contiene un catalizador del Grupo VIII que es capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial. Tal catalizador es preferiblemente un monolito metálico revestido con una capa catalítica que contiene un catalizador del Grupo VIII, preferiblemente, platino, rodio, paladio, níquel o rutenio. La estructura del monolito puede ser espuma reticulada,



panal de abejas o una chapa ondulada enrollada en una configuración en espiral. Las perlas revestidas con catalizador o monolitos cerámicos en forma de una espuma reticulada o con estructura de panal de abejas son otras posibilidades.

- 5 Se cree que el catalizador metálico soportado tiene mejor rendimiento que otro catalizador soportado en tanto que tiene mejor calor, conductividad, un perfil de temperatura más uniforme que otra forma del catalizador y una menor temperatura operativa. Todos estos factores permiten la destrucción más selectiva de olefinas.

Puede obtenerse un catalizador útil de Sud-Chemie de Louisville, Kentucky, Estados Unidos de América, que está en forma de un monolito que se comercializa como PC-POX 1 sobre FeCrAlY. Pueden usarse catalizadores similares de otros proveedores.

- 10 Los tiempos de residencia dentro de un reactor que tiene un catalizador con actividad tanto de hidrogenación como de oxidación parcial, deberían seleccionarse para producir velocidades espaciales que varían de 10.000 a aproximadamente 100.000 horas<sup>-1</sup>. Las velocidades espaciales por debajo de aproximadamente 10.000 horas<sup>-1</sup> dan como resultado que el catalizador no se utiliza plenamente y dan como resultado la posible formación de carbono para ciertas alimentaciones. Las operaciones por encima de 100.000 horas<sup>-1</sup> dan como resultado un rendimiento del reactor para los fines de la inversión que tiende a caer, de manera que las tasas de conversión pretendidas son difíciles de obtener, particularmente en el modo de operación de hidrogenación catalítica. Para tales fines, la velocidad espacial se define como la relación del caudal volumétrico de gas a temperatura y presión normales dividido por el volumen del reactor vacío. Debe observarse adicionalmente que, en la práctica, durante las condiciones de ralentización en la generación de vapor, pueden usarse velocidades espaciales mayores que son tan bajas como 10.000 h<sup>-1</sup>. Esta velocidad espacial baja puede requerirse para ciertas alimentaciones que se van a tratar. Debe observarse que se requieren velocidades espaciales del orden de 2.000 a 4.000 h<sup>-1</sup> para hidrotratadores convencionales que tienen un catalizador de hidrotratador convencional para la conversión de olefinas como se ha descrito anteriormente.

- 25 El hidrógeno se produce en el modo oxidativo catalítico en contraste con el modo de hidrogenación donde se consume. Puede producirse más hidrógeno/gas de síntesis a partir de un reformador cuando se usa una corriente que contiene hidrógeno (excluyendo el hidrógeno reciclado) en el reactor de modo dual 30 porque se necesitan reformar menos hidrocarburos respecto al producto de hidrógeno. Para una tasa de combustión fija, la cantidad de gas que contiene hidrógeno que puede procesarse depende en gran medida del contenido de hidrógeno del gas respecto al contenido de hidrocarburo del gas. En el caso del gas natural, este contiene relativamente poco hidrógeno y, en consecuencia, el gas natural requiere más energía para reformarlo por unidad de hidrógeno producido. En el modo oxidativo, puede obtenerse una producción aumentada a partir de corrientes que no contienen hidrógeno. Si se usa reciclado de hidrógeno en el modo de hidrogenación el reciclado de hidrógeno puede eliminarse cuando se trabaja en el modo oxidativo.

- 35 Debe observarse que otro posible modo de operación es reducir el coeficiente de combustión del reformador de metano con vapor para reducir la producción de hidrógeno atribuible al reformado de metano con vapor dentro del propio reformador, por ejemplo el reformador de metano con vapor 52. Esto permite consumir menos combustible al reformador que cuando la producción de hidrógeno se realiza en un reactor catalítico de modo dual 30. Aunque es concebible que la producción de hidrógeno pueda mantenerse por tanto a un nivel constante, el grado exacto al que se hace esto depende, por supuesto, de factores económicos tales como el coste del oxígeno frente al gas natural, un combustible típico para el reformador de metano con vapor.

- 45 Volviendo de nuevo a la Figura 1, la corriente de producto intermedio 40 se enfría después en un cambiador de calor 42 que produce vapor para enviarlo a un tambor de vapor 68. La corriente de producto intermedio contiene menos de aproximadamente 25 ppm de especies de azufre en cualquiera de los modos de operación de hidrogenación catalítica u oxidativo catalítico. La corriente de producto intermedio 40 se enfría suficientemente dentro del cambiador de calor 42 para introducirla en una unidad de eliminación de azufre tal como un lecho adsorbente de óxido de cinc convencional 44 y, de esta manera, formar una corriente de alimentación tratada 46. Una posible unidad de eliminación de azufre podría utilizar óxido de cobre y una columna de adsorción de amina junto con adsorbente de óxido de cinc u óxido de cobre también es posible para tales fines, aunque el grado de enfriamiento requerido aumentaría. Sin embargo, en cualquier unidad de eliminación de azufre el contenido de azufre debería reducirse a menos de aproximadamente 0,1 ppm en volumen para evitar la degradación del catalizador de reformado dentro del reformador de metano con vapor 52.

- 55 La corriente de alimentación tratada 46 y una corriente de vapor 48 se combinan y se introducen como una corriente de alimentación del reformador 50 en un reformador de metano con vapor 52. El reformador de metano con vapor 52 es de diseño convencional e incluye un calentador de alimentación mixta 54 que produce una corriente de alimentación calentada de un reformador 56 que se introduce en los tubos del reformador 58. Los tubos del reformador 58 contienen catalizador convencional de reformado de metano con vapor. Como se sabe bien en la técnica, la reacción endotérmica es soportada por el calor generado por la combustión de un gas natural y corriente de cola de gas 60 de una unidad PSA (adsorción oscilante de presión). Esta corriente podría incluir también descargas gaseosas de refinería. La combustión del gas natural y la corriente de cola de gas 60 de la PSA es soportada por una corriente de aire 62 que se calienta dentro de un calentador de aire 64. Si no se usara una

corriente de cola de gas de PSA, la corriente de proceso 60 consistiría en gas natural, gas de refinería o una combinación de combustibles. El agua de alimentación a la caldera se precalienta a aproximadamente la temperatura de saturación del calentador del agua de alimentación a la caldera 66 y se añade a un tambor de vapor 68 para crear vapor en la caldera de vapor 70. La corriente de vapor 72 resultante se calienta adicionalmente en un supercalentador de vapor 74 para formar una corriente de vapor 75. Parte del vapor supercalentado contenido en la corriente de vapor 75 puede desviarse como una corriente 76 para usos de exportación. La otra porción de la corriente de vapor 75 se usa para formar una corriente de vapor 48 que sirve como parte del reactivo para el reformador de metano con vapor 52.

Los gases de escape producidos por la combustión del gas natural y la corriente de cola de gas de PSA 60, que salen de la sección radiante 78 del reformador de metano con vapor 52, se usan para calentamiento en el calentador de alimentación mixta 54, el supercalentador de vapor 74, la caldera de vapor 70 y el calentador de aire 64. Los gases de escape después de tratarlos en una unidad de eliminación catalítica de azufre 80 ("SCR") conocida se descargan del apilamiento 82.

Puede usarse una corriente de producto de gas de síntesis 84 producido mediante las reacciones de reformado de metano con vapor dentro del reformador de metano con vapor 52 para producir vapor en una caldera de vapor 85 del proceso. Puede producirse hidrógeno adicional en un lecho desplazado de alta temperatura 86 conocido que contiene un catalizador de desplazamiento agua-gas. La corriente de producto de hidrógeno intermedio 88 resultante puede introducirse entonces en un calentador de alimentación 27 para el calentamiento de la corriente de alimentación 26 y también para calentar el agua de alimentación a la caldera en un calentador del agua de alimentación a la caldera 66 y un calentador de agua desmineralizada 92 antes de la desaireación (no mostrada) para su uso en la producción de vapor.

La corriente de producto de hidrógeno intermedio 88 se enfría después adicionalmente en un enfriador de aire/agua 94 y se introduce en un aparato de adsorción oscilante de presión 96 conocido que normalmente contiene lechos de adsorción que adsorben impurezas que comprenden monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, nitrógeno, y agua y, de esta manera, producen una corriente de producto de hidrógeno 98 y una corriente de cola de gas de PSA 100. Una corriente de cola de gas de PSA 100 se combina con el gas natural para formar gas natural y una corriente de cola de gas de PSA 60. Parte de la corriente de producto de hidrógeno 98 se recicla como una corriente de hidrógeno reciclado 12 y se combina con una corriente de alimentación 28 para posibilitar, o al menos ayudar a posibilitar, el modo de hidrogenación del reactor catalítico de modo dual 30. El reactor de modo dual puede hacerse funcionar eficazmente sin reciclado de hidrógeno cuando está en el modo oxidativo.

Como deducirán los expertos en la materia, son posibles varios modos de operación diferentes con respecto al aparato 1. En el modo ilustrado, se usa tanto una descarga gaseosa de refinería como gas natural para formar la alimentación. El aparato 1 podría usarse igualmente para tratar y reformar el gas natural en solitario o una descarga gaseosa de refinería en solitario. Además, también es posible hacer funcionar el aparato 1 exclusivamente en cualquiera del modo de operación de hidrogenación o el modo de operación oxidativo catalítico. El modo de hidrogenación podría seleccionarse cuando el gasto de oxígeno no es deseable pero la eliminación de un hidrotrotador convencional es atractiva. Además, tal uso permite utilizar corrientes que tienen un elevado contenido de olefina sin dañar el catalizador de reformado dentro del reformador de metano con vapor 52. Aunque tales corrientes pueden contener un nivel ordinariamente inaceptable de hidrocarburos de orden superior, tales como alcanos con dos o más átomos de carbono, las corrientes no obstante pueden tratarse en un reformador de metano con vapor 52 si están provistas de un catalizador tolerante de tal hidrocarburo y/o aumentando ligeramente la relación de vapor a carbono de una manera bien conocida en la técnica. Otra posibilidad es ajustar el flujo de la descarga gaseosa de refinería 10 durante el modo de operación de hidrogenación de manera que el nivel de tales hidrocarburos en la corriente de alimentación del reformador 50 esté en un intervalo aceptablemente bajo. En el otro extremo, son posibles operaciones exclusivas en el modo de operación oxidativo catalítico. Esto sería deseable cuando se requiere consistentemente una elevada producción de hidrógeno.

La siguiente Tabla 2 es un ejemplo calculado que describe parámetros clave del proceso en el aparato 1 del uso de una descarga gaseosa de FCC y gases de refinería dulces en comparación con un "Caso Base" en el que se usó gas natural en solitario para formar el producto de gas de síntesis. Esta tabla muestra la reducción en el coeficiente de trabajo del reformador asociado con el procesamiento de los diversos combustibles a través del reactor catalítico en el modo oxidativo.

TABLA 2

		Caso Base	Gas de FCC	SRG
Producción de hidrógeno	MMSCFD	35	35	35
(corriente de gas natural 22)	MMBtu/h	618	302	324
(corriente de descarga gaseosa de refinería 10)	MMBtu/h	0	314	281
Corriente de Oxígeno 36	Toneladas por día	0	27	30

		Caso Base	Gas de FCC	SRG
Corriente de Vapor Total 73	lb/h	130,770	129,870	128,502
Corriente de Alimentación del Reformador 50	lbmol/h	5773	5917	5943
Coeficiente de trabajo del Reformador	MMBtu/h	134,0	124,4	121,8

(1) "GN" es gas natural.

(2) "ROG" es descarga gaseosa de refinería.

1 MMSCFD  $\approx$  1180 m<sup>3</sup>/h

1 MMBtu/h  $\approx$  0,293 MW

5 1 Ton  $\approx$  907 kg

1 lb  $\approx$  0,454 kg

La siguiente Tabla 3 ilustra una comparación calculada de la composición del gas de síntesis que sale del reformador en los casos anteriores.

TABLA 3

Componente	Caso Base	Gas de FCC	SRG
H <sub>2</sub> O	0,3302	0,3068	0,3139
H <sub>2</sub>	0,4750	0,4619	0,4725
N <sub>2</sub>	0,0060	0,0142	0,0105
CO	0,0898	0,1049	0,0970
CO <sub>2</sub>	0,0538	0,0601	0,0556
CH <sub>4</sub>	0,0452	0,0522	0,0505

10 Con referencia a la Figura 2, se ilustra un aparato 1' en el que la corriente de descarga gaseosa de refinería 10 y la corriente de gas natural 22 se tratan por separado. Como apreciarán los expertos en la materia, el aparato 1' tendría aplicación en una situación de actualización en la que se proporcionara un calentador de alimentación 27a existente para calentar una corriente de gas natural 22 para producir una corriente de gas natural calentada 102. El hidrógeno de una corriente de hidrógeno reciclado 104 podría introducirse en la corriente de gas natural 22 que se deriva de la corriente de producto de hidrógeno 98. La corriente de gas natural calentada 102 que puede contener el hidrógeno añadido se trata después en un hidrotrotador 105, que contiene un catalizador convencional de níquel-molibdeno o cobalto-molibdeno, para convertir el contenido de azufre del gas natural en ácido sulfhídrico que puede eliminarse en un lecho quimiadsorbente 106 que contiene un catalizador convencional de óxido de cinc para producir una corriente tratada de gas natural 108.

20 La corriente de descarga gaseosa de refinería 10 se comprime en un compresor 110 y después se introduce en un lecho protector 112 para eliminar el azufre y las especies metálicas. El hidrógeno puede añadirse, según sea necesario, a una corriente de descarga gaseosa de refinería proporcionando una corriente de hidrógeno reciclado 12b, derivada de nuevo de la corriente de producto de hidrógeno 98. La corriente de descarga gaseosa de refinería 10 con hidrógeno añadido se introduce después en un calentador de alimentación 27b para proporcionar una corriente calentada de una descarga gaseosa de gas de refinería 114. El calentamiento dentro de los calentadores de alimentación 27a y 27b se efectúa mediante transferencia de calor indirecta con corrientes subsidiarias 88a y 88b de producto de hidrógeno intermedio. El caudal de tales corrientes subsidiarias se controla mediante las válvulas 116 y 118. Alternativamente, las válvulas 116 y 118 podrían eliminarse colocando 27a y 27b en serie respecto a una corriente 88 que sale del desplazamiento a alta temperatura.

30 La corriente de descarga gaseosa de refinería calentada 114 forma la alimentación que después se tratará en un reactor catalítico de modo dual 30' que funciona ya sea en un modo de operación de hidrogenación catalítica o un modo de operación oxidativo catalítico. Como en la realización de la Figura 1, las corrientes de vapor y oxígeno 120 y 122, respectivamente, se controlan mediante las válvulas 124 y 126. La corriente de producto intermedio 128 resultante se enfría después dentro del cambiador de calor 130 y se trata dentro del lecho quimiadsorbente 132 para la eliminación del ácido sulfhídrico. La corriente tratada de producto intermedio 134 se combina después con la corriente tratada de gas natural 108 y la corriente combinada se reforma después dentro del reformador de metano con vapor 52 como se describe con referencia a la Figura 1. Alternativamente, la corriente 128 (después del enfriamiento) puede mezclarse con la corriente de salida del hidrotrotador antes de entrar en la unidad de eliminación de azufre 106.

De nuevo, se contemplan varios modos de operación diferentes para el aparato 1'. En un modo de operación se utiliza solo gas natural. En otro modo, se utilizan tanto gas natural como una descarga gaseosa de refinería. En otro modo de operación más, se utiliza solo una descarga gaseosa de refinería. En tales casos, las válvulas 116 y 118 se ajustan apropiadamente para detener el flujo a los cambiadores de calor 27a y 27b, respectivamente. Cuando se utiliza la descarga gaseosa de refinería ya sea exclusivamente o junto con gas natural se contemplan ambos modos de operación de hidrogenación y oxidativo catalítico para permitir el ajuste selectivo de la cantidad de hidrógeno producido.

Con referencia a la Figura 3, se ilustra un aparato 1" en el que se usa un calentador de alimentación 136 separado para calentar la corriente tratada 20 derivada de la corriente de descarga gaseosa de refinería 10 y, de esta manera, formar una corriente de descarga gaseosa de refinería calentada 114 para su tratamiento dentro del reactor catalítico de modo dual 30'. Por lo tanto, no hay necesidad de las válvulas 116 y 118 y de dos calentadores de alimentación 27a y 27b. Por otro lado, el aparato 1" funciona de la misma manera que en la realización de la Figura 2.

En todas las realizaciones, donde se usa una corriente de alimentación que contiene niveles de olefinas o hidrocarburos de orden superior que serían inaceptables para un reformador de metano con vapor 52, es necesario hacer funcionar un reactor catalítico de modo dual 30 o 30' de manera que la corriente de alimentación al reactor 50 contiene niveles aceptables de olefinas o hidrocarburos de orden superior. Preferiblemente, los niveles aceptables son menores que aproximadamente el 0,5% en volumen en una base en seco de olefinas y menores que aproximadamente el 10,0% en una base en seco de alcanos con dos o más átomos de carbono. Dado que las corrientes de producto intermedio 40 (Figura 1) y 128 (Figuras 2 y 3) pueden estar mezcladas con gas natural, tales corrientes de producto intermedio 40 y 128 pueden tener concentraciones de olefinas y alcanos por encima de los límites preferidos anteriores.

Cuando el reactor catalítico de modo dual 30 o 30' se hace funcionar en el modo de hidrogenación, el funcionamiento del mismo puede ajustarse considerando la cantidad de hidrógeno en la corriente de alimentación 26 o la corriente de descarga gaseosa de refinería calentada 114 que será necesaria para reducir el contenido de olefina a un nivel específico que satisfaga los requisitos de la alimentación para el reformador de metano con vapor 52 o, en otras palabras, menor que el 0,5% en volumen en una base en seco. Este es un cálculo químico sencillo que puede realizarse tras un análisis de la corriente de alimentación 26 o la corriente de descarga gaseosa de refinería calentada 114 mediante un cromatógrafo de gases para obtener su composición. Puede proporcionarse un puerto de muestreo conocido en el aparato 1, 1', 1" ilustrado en las Figuras. Al mismo tiempo, la corriente de producto intermedio 40 o 128 debe estar por encima de 400°C para asegurar una actividad catalítica suficiente. En un extremo, a un elevado contenido de olefina, dado que la reacción de hidrogenación es exotérmica, es relativamente fácil satisfacer tal requisito de temperatura. En el otro extremo, dado un bajo contenido de olefina, por ejemplo, gas natural, será necesario un mayor precalentamiento de la corriente de alimentación. El límite superior de la temperatura para realizar las operaciones en este modo variará con la alimentación en que, a temperaturas extremadamente elevadas, ocurrirá la formación de carbono. Sin embargo, en la práctica, no sería deseable realizar tales operaciones a temperaturas por encima 650°C. Cuando se alcanza tal temperatura, existe suficiente calor que podría usarse mejor para soportar las reacciones de reformado con la adición de vapor. Además, a medida que se alcanza tal temperatura, empieza a generarse metano, en lugar de hidrógeno, lo que en cualquier caso aumentaría el coeficiente de reformado en el reformador de metano con vapor 52.

Durante el funcionamiento del reactor catalítico de modo dual 30 o 30' en el modo oxidativo, a temperaturas por debajo de aproximadamente 500°C, se producirá una cantidad de hidrógeno apenas apreciable. Por encima de aproximadamente 860°C, la vida útil del catalizador de cualquier catalizador de oxidación parcial se verá comprometida y el coste de oxígeno resulta excesivo. La temperatura puede ajustarse ajustando el caudal de la corriente de oxígeno 36 o 122. Al mismo tiempo, la cantidad de hidrógeno adicional producido puede controlarse mediante el ajuste fino de la relación de oxígeno a carbono y la relación de vapor a carbono dada anteriormente. Las otras consideraciones implican la propia alimentación, por ejemplo, una corriente de descarga gaseosa de refinería 10 que contiene un elevado contenido de hidrocarburos de orden superior y/u olefinas puede afectar a la relación de oxígeno a carbono y de vapor a carbono para un producto intermedio requerido. En cualquier caso, en la presente invención y con cualquier composición de alimentación, en el modo de operación oxidativo catalítico, se pretende que la conversión de hidrógeno pretendida ocurra sin convertir predominantemente el contenido de hidrocarburo de la alimentación en hidrógeno y monóxido de carbono tal como sería el caso en un reactor de oxidación parcial convencional en el que son posibles tasas de conversión mayores de aproximadamente el 75%. A un límite superior dado de las relaciones, expuesto anteriormente, a una temperatura máxima de 860°C, tal operación se asegurará con cualquier alimentación o, en otras palabras, el contenido de hidrocarburo de orden superior se reducirá sustancialmente a metano, hidrógeno y monóxido de carbono. Para las corrientes de descarga gaseosa de refinería específicas expuestas en la Tabla 1, anterior, a tal límite superior, el contenido de olefina y/o el contenido de hidrocarburo de orden superior se ajustará a la baja a los límites de operación para una alimentación al reformador de metano con vapor 52, en concreto por debajo de aproximadamente el 5% en volumen en una base en seco para las olefinas y por debajo de aproximadamente el 10% en volumen en una base en seco de los alcanos sin incluir metano. Sin embargo, el ajuste fino de las relaciones actuales usadas dada una composición de corriente de alimentación 26 particular, de nuevo, determinada mediante cromatografía de gases, puede ajustarse mediante cálculos de reacción química conocidos para conservar el oxígeno. Adicionalmente, el ajuste puede realizarse

determinando la composición de la corrientes de producto intermedio 40 y 128 por cromatografía de gases. Debe indicarse que, cuando se mezcla una corriente de producto intermedio, tal como la 28, el contenido de olefina y alcano de la corriente de producto intermedio 128 puede estar por encima de los límites mencionados anteriormente siempre y cuando la corriente de alimentación del reformador 50 esté dentro de los límites como resultado de la mezcla.

Para una tasa de producto de hidrógeno 98 dada y una tasa de combustión constante del reformador de metano con vapor 52, se requiere una cierta cantidad de corriente de descarga gaseosa de refinería 10. Sin embargo la composición de la corriente de descarga gaseosa de refinería 10 puede cambiar debido a variaciones en los procesos que producen ROG en la refinería. Tales variaciones pueden supervisarse y controlarse con un cromatógrafo de gases y un calorímetro. El cromatógrafo de gases puede supervisar los cambios de composición pero tiene una respuesta lenta de 5-10 minutos para el análisis de una corriente de gas que contiene hidrocarburos con 1-6 átomos de carbono. El calorímetro puede medir el valor de calentamiento del gas y también puede medir su densidad relativa con un densitómetro que típicamente se incluye con el calorímetro. El calorímetro tiene un tiempo de respuesta muy rápido de 3-30 segundos. Para mantener una velocidad de producción de hidrógeno constante a la misma tasa de combustión del reformador debe conocerse la composición de la corriente de descarga gaseosa de refinería 10. Las variaciones en la composición de la alimentación al reactor catalítico de modo dual 30, 30' pueden supervisarse con el calorímetro y el flujo puede ajustarse de manera que la corriente de producto intermedio sea consistente con los requisitos del producto de hidrógeno 98. Si la composición cambia, por ejemplo, debido a un pico de hidrógeno en la corriente de descarga gaseosa de refinería 10, la consiguiente caída en el valor calorífico será detectada por el calorímetro y el flujo al reactor catalítico de modo dual 30, 30' aumentará de manera que el flujo de gas de síntesis desde la unidad 88 se mantiene consistente con la tasa de hidrógeno 98. Los controles del ordenador integrado ajustarán la tasa de combustión del reformador y otros parámetros en respuesta a una variación en la alimentación. Se espera la reacción opuesta si se reduce el contenido de hidrógeno. En ese sentido, el calorímetro puede proporcionar una respuesta instantánea a las variaciones en la composición de alimentación. La composición real puede medirse con el cromatógrafo de gases a intervalos más largos y pueden hacerse ajustes adicionales al flujo al reactor en base a la producción de hidrógeno deseada y otros parámetros de la planta de hidrógeno con un modelo de sistema de control predictivo.

Además, para un funcionamiento estable del catalizador y la planta de hidrógeno como se ha indicado anteriormente, es deseable mantener la temperatura de la corriente de producto intermedio 40, 128 que emana del reactor catalítico de modo dual 30, 30' dentro de al menos un intervalo de temperatura estable. En el modo de hidrogenación, los aumentos en la concentración de olefina conducirán a aumentos de temperatura. Tales aumentos de temperatura pueden atenuarse añadiendo vapor a la corriente de alimentación del reactor catalítico de modo dual 30, 30'. El vapor tiene una capacidad térmica que reducirá las oscilaciones de temperatura adsorbiendo parte del calor liberado por la reacción exotérmica. El vapor también participará en las reacciones de reformado endotérmicas que pueden ayudar a mantener la temperatura de salida del reactor dentro de un intervalo operativo específico. Aunque demasiado vapor es indeseable porque restringe la capacidad de la unidad de eliminación de azufre 44 y 132 para reducir el azufre por debajo de 0,1 ppm. La adición de vapor debe limitarse a por debajo del 10% en la salida del reactor de modo dual. En el modo de oxidación, se añade tanto oxígeno como vapor a la alimentación del reactor catalítico de modo dual. La cantidad de oxígeno añadida depende del aumento de producción de hidrógeno deseado y típicamente de la necesidad de controlar las olefinas por debajo del 0,5% en la entrada del reformador. La cantidad de oxígeno, vapor, el flujo de la corriente de descarga gaseosa de refinería 10, la composición de la descarga gaseosa de refinería y el grado de precalentamiento determinan la temperatura de salida del reactor. Para una producción de hidrógeno deseada que aumente el flujo de oxígeno puede regularse para mantener constante la temperatura de salida del reactor catalítico de modo dual 30, 30'. Si aumenta la temperatura de salida del reactor catalítico de modo dual 30, 30', entonces el oxígeno puede reducirse para reducir la temperatura y si la temperatura de salida disminuye el oxígeno puede aumentarse para mantener la temperatura de salida en un estrecho intervalo de típicamente 10 a 20 grados. Mantener la temperatura de salida constante también tiene el beneficio de regular la composición en la salida del reactor catalítico de modo dual 30, 30' de manera que la corriente de alimentación del reformador 50 enviada al reformador de metano con vapor 52 tiene una composición más uniforme. La composición de alimentación intermedia más uniforme permite que el reformador funcione a un coeficiente de combustión estable y una capacidad de producción de hidrógeno estable.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de reformado de metano con vapor usando un reactor catalítico de modo dual y que comprende:
- calentar una corriente de alimentación que comprende olefinas e hidrógeno a una temperatura no mayor que 600°C;
- 5 poner en contacto el hidrógeno y las olefinas en la corriente de alimentación con un catalizador del Grupo VIII soportado sobre un monolito metálico, una perla o monolito cerámico en forma de una espuma reticulada o estructura de panal de abejas y capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial y de hacer reaccionar catalíticamente dicho hidrógeno con las olefinas sin añadir oxígeno para producir una corriente de producto intermedio que contiene hidrocarburos saturados formados a partir de la hidrogenación de las olefinas,
- 10 siendo suficiente el calentamiento de la corriente de alimentación y/o estando presentes las olefinas en la corriente de alimentación a una concentración suficiente para que la corriente de producto intermedio se produzca a una temperatura mayor que 400°C pero no mayor que 650°C; y
- hacer reaccionar una corriente de alimentación del reformador formada, al menos en parte, por la corriente de producto intermedio y una corriente de vapor en un reformador de metano con vapor para obtener una corriente de producto de gas de síntesis que tiene más moles de hidrógeno que los de la corriente de alimentación y que
- 15 contiene también monóxido de carbono, agua y dióxido de carbono;
- realizándose la reacción catalítica del hidrógeno y las olefinas dentro de un reactor que contiene el catalizador a una velocidad espacial de 10.000 h<sup>-1</sup> a 100.000 h<sup>-1</sup> y con una cantidad de hidrógeno suficiente de manera que la corriente de alimentación del reformador tenga un contenido de olefina de menos del 0,5% de olefinas en volumen en una base en seco.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en el que:
- la corriente de alimentación comprende también compuestos de azufre;
- el hidrógeno reacciona también con los compuestos de azufre durante la reacción catalítica de manera que la corriente de producto intermedio contenga también ácido sulfhídrico formado a partir de la hidrogenación de los compuestos de azufre;
- 25 la corriente de producto intermedio se enfría y se trata para retirar el ácido sulfhídrico de manera que la corriente de producto intermedio contiene no más de 0,1 ppm de ácido sulfhídrico después de haber sido tratada; y
- la corriente de alimentación del reformador está formada, al menos en parte, por la corriente de producto intermedio después de haber sido tratada.
- 30 3. El método de la reivindicación 1, en el que las olefinas están presentes en la corriente de alimentación en una cantidad no menor que el 3% en volumen en una base en seco.
4. Un método de reformado de metano con vapor usando un reactor catalítico de modo dual y que comprende:
- calentar una corriente de alimentación que comprende no menos del 15% en volumen en una base en seco de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono y/o al menos el 3% en volumen de olefinas a una temperatura no mayor que 600°C;
- 35 poner en contacto los hidrocarburos y/o las olefinas contenidas en la corriente de alimentación, y también, el oxígeno y el vapor con un catalizador del Grupo VIII soportado sobre un monolito metálico, una perla o un monolito cerámico en forma de una espuma reticulada o una estructura de panal de abejas y capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial y de hacer reaccionar catalíticamente los hidrocarburos y/u olefinas, el vapor y el oxígeno a una relación de oxígeno a carbono de menos de 0,25 y a una relación de vapor a carbono de
- 40 menos de 0,5 para producir una corriente de producto intermedio; y
- hacer reaccionar una corriente de alimentación del reformador, formada al menos en parte por la corriente de producto intermedio y una corriente de vapor, en un reformador de metano con vapor para obtener una corriente de producto de gas de síntesis que tenga más moles de hidrógeno que los de la corriente de producto intermedio y que contenga también monóxido de carbono, agua y dióxido de carbono;
- 45 realizándose la reacción catalítica dentro de un reactor que contiene el catalizador a una velocidad espacial mayor que 10.000 h<sup>-1</sup> a 100.000 h<sup>-1</sup> con una cantidad de oxígeno suficiente para que la corriente de producto intermedio se produzca a una temperatura de entre 500°C y 860°C y seleccionando la relación de oxígeno a carbono y de vapor a carbono para que la corriente de alimentación del reformador tenga un contenido de hidrocarburo que consiste en metano menor que el 0,5% de olefinas en volumen en una base en seco, menor que el 10% de alcanos con dos o
- 50 más átomos de carbono en volumen en una base en seco, no mayor que el 1% en volumen en una base en seco de hidrocarburos distintos de alcanos y olefinas y un contenido restante que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua.

5. Un método de reformado de metano con vapor usando un reactor catalítico de modo dual y que comprende:

calentar una corriente de alimentación que comprende hidrocarburos, compuestos de azufre e hidrógeno a una temperatura no mayor que 600°C;

5 producir una corriente de producto intermedio haciendo reaccionar catalíticamente dicho hidrógeno con los hidrocarburos y los compuestos de azufre sin oxígeno de manera que la corriente de producto intermedio contenga hidrocarburos saturados y ácido sulfhídrico formado a partir de la hidrogenación de los hidrocarburos y los compuestos de azufre, respectivamente, siendo suficiente el calentamiento de la corriente de alimentación y/o la hidrogenación de los hidrocarburos para producir la corriente de producto intermedio a una temperatura mayor que 400°C o, alternativamente, hacer reaccionar catalíticamente el oxígeno, el vapor y los hidrocarburos, el hidrógeno y los compuestos de azufre contenidos en la corriente de alimentación de manera que la corriente de producto intermedio contenga hidrógeno y monóxido de carbono adicionales producidos por reacción del oxígeno, el vapor y los hidrocarburos y el ácido sulfhídrico producido por conversión de los compuestos de azufre, estando presente el oxígeno en una cantidad suficiente para que la corriente de producto intermedio se produzca a una temperatura de entre 500°C y 860°C y a relaciones de vapor a carbono y de oxígeno a carbono que se seleccionan para controlar una cantidad de moles del hidrógeno adicional producido a menos de 0,5 y menos de 0,25, respectivamente;

10 las reacciones catalíticas del hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de azufre, o alternativamente, del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre, realizándose por contacto con un catalizador del Grupo VIII soportado sobre un monolito metálico, una perla o un monolito cerámico en forma de una espuma reticulada o estructura de panal de abejas y capaz de promover reacciones tanto de hidrogenación como de oxidación parcial dentro de un reactor que es el mismo para ambas reacciones catalíticas, y realizándose las reacciones catalíticas a una velocidad espacial de 10.000 h<sup>-1</sup> a 100.000 h<sup>-1</sup>;

enfriar dicha corriente de producto intermedio;

tratar dicha corriente de producto intermedio mediante eliminación del ácido sulfhídrico y de manera que la corriente de producto intermedio no contenga más de 0,1 ppm de ácido sulfhídrico después de haber sido tratada; y

25 hacer reaccionar una corriente de alimentación del reformador, formada al menos en parte por la corriente de producto intermedio, y una corriente de vapor en un reformador de metano con vapor para obtener una corriente de producto de gas de síntesis que tenga más moles de hidrógeno que los de la corriente de alimentación y la corriente de producto intermedio y que contenga también monóxido de carbono, agua y dióxido de carbono.

6. El método de la reivindicación 5, en el que:

30 la corriente de alimentación contiene no menos del 15% en volumen en una base en seco de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono y/o al menos el 3% en volumen de olefinas;

35 durante la reacción catalítica del hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de azufre, el hidrógeno también reacciona con cualquiera de las olefinas presentes en la corriente de alimentación para producir también hidrocarburos saturados y existe suficiente hidrógeno para obtener un contenido de olefina en la corriente de alimentación del reformador que es menor que el 0,5% en volumen en una base en seco;

40 la reacción catalítica del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre, se realiza con relaciones oxígeno a carbono y de vapor a carbono seleccionadas de manera que se obtiene en la corriente de alimentación del reformador un contenido de hidrocarburo que consiste en metano, menos del 0,5% de olefinas en volumen en una base en seco, menos del 10% de alcanos con dos o más átomos de carbono en una base en seco y no más del 1% en volumen en una base en seco de hidrocarburos distintos de alcanos y olefinas.

45 7. El método de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que durante ambas reacciones catalíticas, el reformador de metano con vapor funciona a una tasa de combustión que permanece sustancialmente inalterada de manera que el hidrógeno adicional producido durante la reacción catalítica del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre aumenta los moles de hidrógeno en la corriente de producto de gas de síntesis respecto a los producidos cuando el hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de azufre se hacen reaccionar catalíticamente sin añadir oxígeno.

8. El método de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que durante la reacción catalítica del oxígeno, el vapor, los hidrocarburos y los compuestos de azufre, el reformador de metano con vapor se hace funcionar a una menor tasa de combustión que durante la reacción catalítica del hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de azufre.

50 9. El método de la reivindicación 1, la reivindicación 5 o la reivindicación 6, que comprende adicionalmente introducir vapor en el reactor durante el modo de operación de hidrogenación catalítica para producir reacciones de reformado con los hidrocarburos y, de esta manera, formar aún más hidrógeno y monóxido de carbono adicionales en la corriente de producto intermedio.

10. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 o la reivindicación 4 o la reivindicación 6, en el que:

se añade hidrógeno a una corriente de gas natural y la corriente de gas natural se trata hidrogenando los compuestos de azufre contenidos en su interior en ácido sulfhídrico y eliminando el ácido sulfhídrico de manera que la corriente de gas natural contenga menos de 0,1 ppm en volumen en una base en seco de ácido sulfhídrico después de haber sido tratada; y

- 5 la corriente de alimentación del reformador se forma en parte combinando la corriente de gas natural con la corriente de producto intermedio.
11. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 o la reivindicación 4 o la reivindicación 6 en el que la corriente de alimentación comprende adicionalmente gas natural.
- 10 12. El método de la reivindicación 4 o la reivindicación 6, en el que dicha corriente de alimentación es una descarga gaseosa de FCC, un coquizador, o un gas de refinería dulce.
13. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 o la reivindicación 4 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que dicha corriente de alimentación se comprime a una presión de entre 0,34 y 6,89 bar (5 psi y 100 psi) por encima de la presión de operación del reformador de metano con vapor.
- 15 14. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6 en el que la corriente de alimentación tiene un contenido de azufre de menos de 50 ppm.
15. El método de la reivindicación 1, la reivindicación 4, la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que el catalizador es un catalizador de metal del Grupo VIII soportado sobre un monolito metálico.
- 20 16. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 4 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que la corriente de producto intermedio se trata poniéndola en contacto con un adsorbente de óxido de cinc u óxido de cobre.



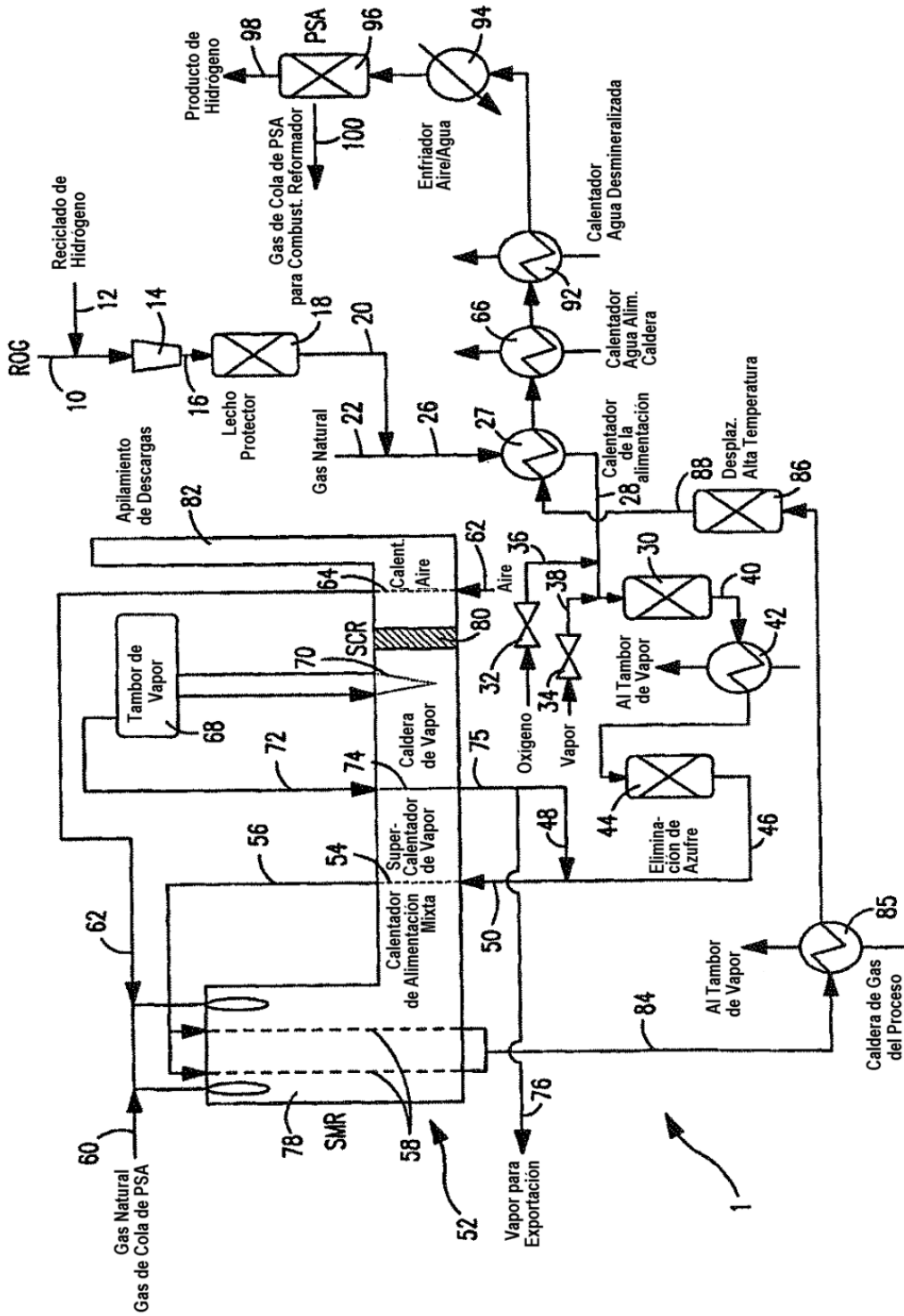


FIG. 1



