

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 495**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09155083 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2103568**

54 Título: **Método de reformación de hidrocarburo-vapor con exportación de vapor limitada**

30 Prioridad:

17.03.2008 US 37190 P
11.04.2008 US 101261

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.08.2014

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 HAMILTON BOULEVARD
ALLENTOWN PA 18195-1510, US

72 Inventor/es:

GENKIN, EUGENE S.;
DIMARTINO, SR. STEPHEN PAUL;
ALVAREZ, MIGUEL RAFAEL;
ZAGNOLI, DAVID ANTHONY y
HARRIS, CHRISTOPHER FRANCIS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 488 495 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 reformación de hidrocarburo-vapor con exportación de vapor limitada

5 La presente invención se refiere a un método para generar hidrógeno y/o gas de síntesis mediante la reformación de hidrocarburo-vapor junto con la generación de vapor utilizando el calor sobrante procedente del proceso de reformación del hidrocarburo vapor. Más concretamente, la presente invención se refiere a un proceso tal que utiliza combustión enriquecida en oxígeno en el reformador con poca o nada exportación de vapor.

10 El gas de síntesis se utiliza para producir productos tales como amonio, metanol e hidrógeno. El gas de síntesis es generado por procesos a elevada temperatura en donde está disponible mucho calor sobrante. El calor sobrante generalmente es utilizado para generar vapor y ayudar a mejorar la eficiencia total de la instalación de gas de síntesis. En instalaciones típicas, la cantidad de vapor generado a partir de calor sobrante excede significativamente la cantidad de vapor necesario para la reformación de un suministro de hidrocarburo en un reformador de
15 hidrocarburo vapor. El exceso de vapor se exporta o se utiliza para generar energía en una turbina de vapor.

Sin embargo, la exportación de vapor requiere sistemas de tuberías caros que incluyen válvulas de control y seguridad, sifones de vapor, trazado de calor, etc. La exportación de vapor está justificada cuando se necesita vapor cerca y/o un consumidor está dispuesto a pagar un precio razonable por el vapor. La importación de vapor también
20 puede imponer condicionantes en cuanto a la situación de la planta con el fin de minimizar la longitud de las tuberías de exportación de vapor.

Las instalaciones para producir gas de síntesis generan grandes cantidades de vapor procedentes del calor sobrante. Dependiendo del diseño, la producción de vapor total puede ser entre el 35% y el 300% más de la
25 requerida para uso interno en el reformador de hidrocarburo vapor. La práctica en la industria actual es exportar el exceso de vapor o utilizar el vapor en una turbina de vapor para la producción de energía. Ambas opciones requieren un gasto de capital adicional y puede tener un costo prohibitivo para los proyectos en los que no hay consumidores dispuestos a comprar el vapor con un coste razonable, o la energía no se puede producir de forma competitiva.

30 El documento US 6 981 994 B2 expone una reformación de metano vapor en una pluralidad de tubos catalizadores en los que el calor necesario se proporciona mediante quemadores que funcionan bajo condiciones de combustión enriquecida en oxígeno. En un ejemplo, se suministra aire enriquecido en oxígeno a las cámaras de combustión, sin embargo el contenido en O₂ varía entre el 21,7 % y el 26% que corresponde hasta un valor de relación de O₂/N₂ de
35 0,351.

Para unidades de producción de hidrógeno pequeñas, en donde la exportación de vapor no está justificada, una parte del exceso de vapor es a menudo utilizada en el proceso de forma menos eficiente o incluso es expulsada. La planta de hidrógeno puede estar diseñada con menos equipamiento de recuperación de calor, lo que da lugar a una
40 planta menos eficiente.

Existe un número de opciones de diseño que han sido utilizadas para variar la producción de vapor total a partir de la planta de gas de síntesis y reducir la exportación de vapor. Estas opciones de diseño tienen en cuenta las limitaciones del proceso tales como los requisitos de combustible suplementario para el reformador de vapor
45 catalítico.

Una opción ampliamente utilizada en precalentar el aire de combustión para utilizar en el reformador a alta temperatura, por ejemplo hasta 600°C (1100 °F). El aire de combustión es típicamente precalentado en la sección de convección del reformador y se puede disponer utilizando una o dos etapas dependiendo de la temperatura de precalentamiento deseada. El precalentamiento del aire de combustión ayuda a reducir la cantidad de combustible
50 requerido para la combustión en el reformador. Dado que se utiliza menos combustible, el flujo de gases del reformador se reduce dando lugar a menos calor sobrante para generar vapor.

El precalentamiento de combustible tiene un impacto similar pero menor sobre la producción de vapor total.

55 Otra opción es utilizar un prereformador adiabático. Un prereformador adiabático es un tanque lleno de un catalizador de reformación a base de níquel que está situado aguas arriba del reformador primario. Un suministro mezclado de vapor e hidrocarburo es suministrado al prereformador adiabático a elevada temperatura. El producto prereformado es calentado de nuevo por los gases del producto de combustión y después suministrado al reformador primario.
60

En uso de un prereformador permite la recuperación de calor adicional del gas de combustible al proceso calentando el vapor efluente del prereformador, reduciendo de este modo la cantidad de vapor disponible para la generación de vapor. El uso de un prereformador tiene otros beneficios tales como extraer los hidrocarburos superiores del vapor
65 suministrado al reformador primario.

Las instalaciones que incluyen un prereformador son típicamente rentables dado que el tamaño del reformador primario se puede reducir a la vez que se mantiene una elevada eficiencia.

5 Estos métodos para reducir la cantidad de vapor son útiles para casos en los que la exportación de vapor tiene poco o ningún valor. Sin embargo, el uso de aire precalentado y/o un prereformador todavía tiene un significativo calor sobrante y no puede proporcionar eficiencias adecuadas sin tomar crédito para la exportación de vapor.

10 Cuando el crédito para el vapor producido no puede ser un factor razonable en la eficiencia de la instalación que genera gas de síntesis, se requiere métodos para reducir el impacto en la eficiencia de la planta.

Existe una necesidad de reducir el impacto en la eficiencia de la planta cuando poco o nada de vapor es necesario o producido. Sería deseable producir hidrógeno en un proceso de reformación a la vez que se produce poco o nada de vapor de exportación y a la vez que se mantiene la eficiencia total de la planta.

15 La presente invención se refiere a un método para generar hidrógeno en una instalación de producción. El método comprende las etapas de formar una corriente de mezcla de gas de suministro de reformador a partir de una corriente de vapor de suministro y una corriente de materia prima de reformador que comprende un hidrocarburo en el que la corriente de vapor de suministro tiene una primera relación de flujo de masa de vapor, R_1 ; introducir la corriente de mezcla de gas de suministro de reformador en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador de un reformador de vapor catalítico y hacer reaccionar al hidrocarburo con el vapor en una reacción de reformación bajo condiciones de reacción efectivas para formar una mezcla de gas reformada que comprende hidrógeno; introducir un combustible que comprende gas residual absorbedor de oscilaciones de presión en una sección de combustión del reformador; introducir oxígeno y nitrógeno en la sección de combustión del reformador con una relación molar de O_2 a N_2 de 0,6 a 0,8; quemar el combustible con el oxígeno en la sección de combustión bajo condiciones efectivas para quemar el combustible para formar una mezcla de gas de producto de combustión y generar calor para suministrar energía para la reacción de reformación; retirar la mezcla de gas de producto de combustión de la sección de combustión del reformador; retirar la mezcla de gas reformada de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador; y generar una corriente de gas intermedia que comprende vapor procedente de una corriente que contiene agua a través de un intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada y una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión en donde la corriente de gas intermedia comprende vapor que tiene una presión comprendida entre 2 MPa y 12 MPa o preferiblemente entre 2 MPa y 5 MPa

20 y tiene un segunda caudal de masa de vapor, R_2 , en la que $0,9 \leq \frac{R_2}{R_1} \leq 1,2$ o preferiblemente, $0,9 \leq \frac{R_2}{R_1} \leq 1,1$.

35 Entre el 90% y el 100% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , es generado a través del intercambio de calor entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente formada a partir de una mezcla de gas y/o entre el 0 y el 10% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se genera a través del intercambio de calor ente la corriente que contiene agua líquida y el vapor formado a partir de la mezcla de gas de producto de combustión.

40 R_2 puede ser igual a R_1 y el 100% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se puede generar a través del intercambio de calor entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente que contiene la mezcla de gas reformada, y el 0% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se puede generar a través del intercambio de calor entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente que contiene los gases de producto de combustión.

45 El método también puede comprender reponer la corriente de vapor de suministro a partir de una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia que comprende vapor.

50 El combustible puede tener una concentración de hidrógeno comprendida entre 0 y 40 % molar o, más preferiblemente, entre 0 y 20 % molar.

El oxígeno y el nitrógeno pueden ser introducidos juntos como una mezcla oxidante enriquecida en oxígeno.

55 Una primera parte del oxígeno introducido en la sección de combustión se puede introducir como una primera mezcla oxidante que tiene una concentración de 20 % molar a 26 % molar de oxígeno y una segunda parte del oxígeno introducido en la sección de combustión puede ser introducida como una segunda mezcla oxidante que tiene una concentración de entre el 26% y el 100% molar de oxígeno. La primera parte puede ser aire que contiene una concentración del 21 % molar de oxígeno.

60 El método puede comprender también supercalentar al menos una parte de la corriente de gas intermedia a través del intercambio de calor indirecto ente la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada por lo que se forma una corriente de gas intermedia supercalentada, y se reponer la corriente de vapor de suministro procedente de la corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada. La corriente

de gas intermedia supercalentada puede ser supercalentada entre 40°C y 175°C.

5 El método también puede comprender supercalentar al menos una parte de la corriente de gas intermedia a través del intercambio de calor entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión y otra corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión por lo que se forma una corriente de gas intermedia supercalentada, y reponer la corriente de vapor de suministro a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada. La corriente de gas intermedia supercalentada puede ser supercalentada entre 40°C y 175°C.

10 El método puede comprender también introducir al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada con una temperatura de 185°C a 230°C en un reactor de desplazamiento que contiene un catalizador con base de óxido de cobre.

15 El método también puede comprender supercalentar la corriente gas intermedia a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada por lo que se forma una corriente de gas intermedia precalentada, hacer pasar al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada a través de una turbina de vapor para generar energía y por tanto formar un efluente de turbina de vapor a partir de la corriente de gas intermedia supercalentada, y reponer la corriente de vapor de suministro a partir de al menos una parte del efluente de turbina de vapor. El método además puede comprender utilizar la energía generada por la turbina de vapor para la generación del oxígeno.

20 El método también pueden comprender supercalentar la corriente de gas intermedia a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos un parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada por lo que se forma una corriente de gas intermedia supercalentada, hacer pasar al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada a través de una turbina de vapor para generar trabajo en el eje y por tanto formar un efluente de turbina de vapor a partir de la corriente de gas intermedia supercalentada, y reponer la corriente de vapor de suministro a partir de al menos una parte del efluente de turbina de vapor. El método puede comprender además utilizar el trabajo en el eje para la generación de oxígeno.

25 El método puede comprender además generar una segunda corriente de gas intermedia que comprende vapor procedente de una segunda corriente que contiene agua líquida a través del intercambio de calor indirecto entre la segunda corriente que contiene agua líquida y al menos una de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada, otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada, la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión, y otra corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión, teniendo la segunda corriente de gas intermedia una presión comprendida entre 130 kPa y 450 kPa; y utilizar la segunda corriente de gas intermedia como fuente de calor en un motor de calor de ciclo de Rankine para generar energía, en donde el motor de calor de ciclo de Rankine tiene un fluido de trabajo. El fluido de trabajo puede estar selecciona a partir del grupo formado por propano, butano, pentano, etileno, propileno, bromuro de litio en agua y mezclas de los mismos.

35 La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso de una instalación de producción para generar hidrógeno de acuerdo con el presente método.

40 La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso que muestra un ejemplo de una instalación de producción del tipo de la técnica anterior para generar hidrógeno y generar vapor de exportación.

45 La Figura 3 es un diagrama de flujo de proceso que muestra un ejemplo de una instalación de producción del tipo de la técnica anterior para generar hidrógeno y generar vapor de exportación, que incluye un prereformador y un reactor de desplazamiento de alta temperatura.

50 La Figura 4 es un diagrama de flujo de proceso que muestra un ejemplo de una instalación de producción del tipo de la técnica anterior para generar hidrógeno y generar vapor de exportación que incluye un prereformador y un reactor de desplazamiento de temperatura media.

55 La Figura 5 es un diagrama de flujo de procesos que muestra un ejemplo de una instalación de producción del tipo de la técnica anterior para generar hidrógeno, que incluye un prereformador adiabático, un reactor de desplazamiento de alta temperatura y un reformador de transferencia de calor.

La Figura 6 es un diagrama de flujo de proceso que muestra un ejemplo de una instalación de producción para generar hidrógeno de acuerdo con el presente método.

60 Los artículos “uno” y “una”, como se han utilizado aquí, significan uno o más cuando están aplicados a cualquier característica en las realizaciones de la presente invención descrita en la especificación y las reivindicaciones. El uso de “uno” y “una” no limita el significado a una única característica a menos que se especifique un límite. Los artículos definidos “el”, “la”, “los” “las” precediendo nombres en singular o en plural o frases nominales denotan una característica específica particular o características específicas particulares y pueden tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto en el que se utilicen. El adjetivo “cualquier” significa uno, alguno o toso indistintamente de cualquiera que sea su cantidad.

65

Con el fin de una mayor simplicidad y claridad, se han omitido las descripciones detalladas de los dispositivos, circuitos y métodos bien conocidos de manera que no oscurezcan la descripción de la presente invención con detalles innecesarios.

5

La expresión "al menos una parte" significa "una parte o todo".

10

La presente invención se refiere a un método para generar hidrógeno en una instalación de producción. El método se describirá con referencia a la Figura 1, que muestra un diagrama de flujo de proceso de una instalación de producción 501. El método utiliza la reformación de vapor catalítica. La reformación de vapor catalítica, también llamada reformación de metano de vapor (SMR) o reformación de vapor, se define como cualquier proceso utilizado para convertir la materia prima de reformador en gas de síntesis mediante la reacción con vapor con un catalizador. El gas de síntesis, comúnmente llamado "syngas" (gas de síntesis), es una mezcla formada por hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción de reformación es una reacción endotérmica y generalmente se puede describir como $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (m/2 + n)H_2$. El hidrógeno se genera cuando se genera en gas de síntesis.

15

20

Una instalación de producción para generar hidrógeno y/o gas de síntesis es un reformador y el equipo asociado para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis. El equipo asociado puede incluir prereformadores adiabáticos, intercambiadores de calor, bombas, ventiladores, reactores de desplazamiento de agua-gas, absorbedores de oscilación de presión, condensadores, calderas, tambores de vapor, desulfuradores, desaireadores, tubos colectores, colectores, tuberías, etc.

25

30

La reformación de vapor catalítica tiene lugar en un reformador de vapor catalítico 500. El reformador de vapor catalítico, también llamado reformador de metano de vapor, se define aquí como cualquier horno de llama utilizado para convertir la materia prima de reformador que contiene hidrógeno y carbono elemental en gas de síntesis mediante una reacción con vapor y un catalizador con calor proporcionado por la combustión de un combustible. La materia prima puede ser gas natural, metano, nafta, propano, gas de combustible de refinería, u otra materia prima de reformador adecuada conocida en la técnica. El rango de temperaturas de funcionamiento adecuado está comprendido entre 350 °C y 650°C en la entrada y 750°C y 950°C en la salida. Las presiones adecuadas están comprendidas entre 1 y 50 atm (100 kPa y 5 MPa). Las condiciones de funcionamiento preferidas para el reformador de vapor catalítico se conocen en la técnica.

35

El método comprende formar una corriente de mezcla de gas de suministro de reformador 510 a partir de una corriente de vapor de suministro 503 y una corriente de materia prima de reformador 1. La corriente de materia prima de reformador comprende un hidrocarburo.

40

45

Una corriente de vapor de suministro es cualquier corriente que comprende entre un 90 y un 100 % en masa de vapor o entre un 99 y un 100% en las se vapor que sea utilizada para formar una corriente de mezcla de gas de suministro de reformador. Generalmente una corriente de vapor de suministro será una corriente que contenga sólo cantidades menores de otros componentes o impurezas. La corriente de vapor de suministro tiene un primer caudal de masa de vapor, R_1 . El primer caudal de masa de vapor, R_1 , es el caudal de masa del componente de vapor en la corriente de vapor de suministro. En el caso de que la concentración de vapor sea del 95 % en masa, el primer caudal de masa de vapor es 95% multiplicado por el caudal de masa total de la corriente. Dado que los artículos indefinidos "un" y "una" se utilizan aquí para expresar uno o más cuando se aplican a cualquier característica en la memoria y las reivindicaciones, se pueden utilizar una o más corrientes de vapor de suministro para formar la mezcla de gas de suministro. El primer caudal de masa de vapor, R_1 , representa entonces el caudal de masa de vapor totalizado para una o más corrientes de vapor de suministro.

50

55

Una corriente de materia prima de reformador es cualquier corriente que comprende un hidrocarburo adecuado para utilizar en la reacción de reformación para formar el hidrógeno. El hidrocarburo puede ser cualquier alcano o alqueno de C1 a C5 o cualquier otro hidrocarburo conocido y utilizado para la reformación de hidrocarburo vapor. Una corriente de materia prima de reformador puede ser, por ejemplo, una corriente de gas natural, o una corriente de metano purificado. Otra materia prima de reformador puede incluir cualquier corriente que contenga hidrocarburo, tal como propano, butano vaporizado, nafta vaporizada, o gas de combustible de refinería (RFG). Dado que los artículos indefinidos "un" y "una", como se han utilizado aquí, significan uno o más cuando se aplican a cualquier característica en la memoria y las reivindicaciones, una o más corrientes de materia prima de reformador que comprendan un hidrocarburo se pueden utilizar para formar la mezcla de gas de suministro de reformador. También, la corriente de gas de materia prima de reformador puede comprender uno o más hidrocarburos.

60

65

Una corriente de gas de suministro de reformador es cualquier corriente que contenga una mezcla de gas formada por vapor y al menos un hidrocarburo adecuado para introducir en un reformador para generar hidrógeno. La mezcla de gas de suministro está generalmente referida como "suministro mezclado". La corriente de mezcla de gas de suministro puede estar formada mezclando la corriente de materia prima de reformador y la corriente de vapor de suministro. La mezcla de gas de suministro de reformador se puede formar mezclando una corriente de vapor de suministro y una corriente de materia prima de reformador y haciendo pasar la mezcla a través de un prereformador

adiabático (no mostrado). La corriente de materia prima de reformador puede tener una reacción entre el vapor y el carbono de 1,5 a 5 en peso molar. La corriente de materia prima de reformador puede tener una relación de vapor a carbono de 2 a 4 en peso molar.

5 El prereformador puede ser un prereformador adiabático o un prereformador convectivo. Los prereformadores son bien conocidos en la técnica. Un prereformador está definido aquí como un tanque sin llama utilizado para convertir la materia prima que contiene hidrógeno elemental y carbono elemental en gas de síntesis por reacción con presencia de catalizador con o sin calentamiento. Un prereformador puede ser un reactor de lecho fijo adiabático. Un prereformador puede ser un reactor tubular. Un prereformador generalmente emplea un tipo de catalizador diferente del reformador primario, por ejemplo, un catalizador de alta actividad, de alto contenido en níquel. Las temperaturas en un prereformador pueden estar comprendidas entre aproximadamente 800 °F (400°C) y aproximadamente 1100 °F (600°C). El calor se puede proporcionar al prereformador a partir de los gases del producto de combustión (de escape) o de otra fuente, pero está caracterizado por la falta de calor de radiación directa por una llama de combustión. Un prereformador y un reformador pueden estar físicamente conectados. La concentración de H₂ en un efluente de prereformador típicamente es menor del 20% de H₂ molar, mientras que la concentración de H₂ en un efluente de reformador típicamente es mayor del 45 % molar de H₂. La concentración de CH₄ en un efluente de prereformador es típicamente aproximadamente un 25% molar de CH₄, mientras que la concentración de CH₄ en un efluente de reformador típicamente menor de aproximadamente un 6% molar de CH₄.

20 La formación puede ser una única etapa o puede incluir una combinación de varias etapas, por ejemplo, mezcla, reacción, calentamiento, refrigeración, compresión, expansión, estrangulamiento, separación, etc. Una mezcla está formada a partir de un primer gas y un segundo gas si la mezcla comprende uno o más constituyentes elementales procedentes del partir del primer gas y uno o más constituyentes elementales procedentes del segundo gas. Por ejemplo, una mezcla que comprende carbono elemental y/o hidrógeno elemental a partir de metano que contiene un primer gas e hidrógeno elemental y/o oxígeno elemental a partir de una segunda gas que contiene agua está formada a partir de metano que contiene un primer gas y el segundo gas que contiene agua. La mezcla puede comprender el elemento carbono y el elemento hidrógeno como metano procedente del primer gas que contiene metano y el elemento hidrógeno y el elemento oxígeno como agua procedente del segundo gas que contiene agua. O el primer gas que contiene metano y el segundo gas que contiene agua pueden reaccionar de manera que la mezcla comprenda el elemento carbono procedente del primer gas que contiene metano y el elemento oxígeno procedente del segundo gas que contiene agua como dióxido de carbono.

Una primera mezcla está formada a partir de la segunda mezcla si la primera mezcla comprende uno o más constituyentes elementales procedentes de la segunda mezcla. Por ejemplo, una primera mezcla que comprende carbono elemental, hidrógeno elemental y oxígeno elemental como dióxido de carbono e hidrógeno puede ser formada a través de una reacción de desplazamiento de una segunda mezcla que comprende carbono elemental, hidrógeno elemental y oxígeno elemental como monóxido de carbono y agua. También una primera mezcla es formada a partir de una segunda mezcla si la primera mezcla comprende la segunda mezcla y por tanto las composiciones son las mismas.

40 Una primera mezcla está formada a partir de una segunda mezcla si la primera mezcla comprende al menos una parte de la segunda mezcla.

45 El método comprende introducir la corriente de mezcla de gas de suministro 510 en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador 525 de un reformador de vapor catalítico y hacer reaccionar el hidrocarburo con el vapor en una reacción de reformación bajo condiciones de reacción efectivas para formar una mezcla de gas reformada 512 que comprende hidrógeno. La mezcla de gas de suministro de reformador puede ser distribuida a una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador a través de un tubo colector.

50 La reacción para convertir la materia prima con vapor en presencia de un catalizador tiene lugar en la sección de reacción del reformador que está dentro de los tubos de reformador 525 que contienen catalizador. Un reformador de vapor de catalizador pueden tener una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador a través de los cuales la mezcla de gas de suministro de reformado es hecha pasar para formar una mezcla de gas reformada que comprende hidrógeno. Como se ha utilizado aquí, el término pluralidad significa tres o más. Un reformador de vapor catalítico puede tener hasta aproximadamente 1100 tubos de reformador que contienen catalizador. Los tubos de reformador que contienen catalizador son reactores, generalmente de forma tubular, que han sido cargados con catalizador con forma de pellets, aglomeraciones estructuradas, u otra aglomeración que contiene catalizador conocida en la técnica. La sección transversal de los tubos puede ser de forma circular o de otra forma deseada. Los catalizadores adecuados para la materia prima de reformador de preformación son conocidos en la técnica. Los materiales adecuados para la fabricación de tubos de reformador son conocidos en la técnica.

60 Las condiciones de reacción efectivas para formar una mezcla de gas reformada incluyen una temperatura comprendida entre 500 °C y 1200 °C y una presión comprendida entre 1 y 50 atm (100 kPa y 5MPa). Las condiciones de reacción preferidas se conocen en la técnica.

65

Una mezcla de gas reformada es cualquier mezcla que ha sido formada mediante una reacción de reformación. La mezcla de gas reformada producida en los tubos de reformador que contienen catalizador generalmente comprende H₂, CO, CO₂ y H₂O. La mezcla de gas reformada puede comprender también CH₄ de un suministro que falló en la reacción en los tubos de reformador que contienen catalizador. La concentración de H₂ en la mezcla de gas reformada generalmente está comprendida entre 40% molar y 55% molar. La concentración de CO está generalmente comprendida entre 7% molar y 18% molar.

El método comprende introducir un combustible 532 en una sección de combustión 550 del reformador 500.

El combustible introducido en la sección de combustión del reformador puede ser cualquier combustible que comprende un gas residual absorbedor de oscilaciones de presión que sea adecuado para proporcionar calor por combustión en el reformador. El gas residual absorbedor de oscilaciones de presión típicamente tiene una concentración baja de H₂. En consecuencia, el combustible puede tener una concentración de H₂ de 0 a menos del 50% molar de H₂ o de 0 a 20 % molar de H₂. El gas residual absorbedor de oscilación de presión es cualquier corriente efluente de un absorbedor de oscilación de presión excluyendo la corriente de producto de hidrógeno. Dado que los artículos indefinidos "un" y "una", como se ha utilizado aquí, significan una o más cuando se aplican a cualquier característica en la memoria y las reivindicaciones, se pueden introducir uno o más combustibles en la sección de combustión del reformador. A menudo se da el caso de utilizar múltiples combustibles. El combustible puede incluir gas de combustible de refinería, gas saliente de refinería, gas natural, metano purificado, propano y similares. El gas residual absorbedor de oscilaciones de presión puede ser un combustible primario o un combustible complementario, tal como gas natural, añadido cuando sea necesario para incrementar la energía de combustión proporcionada por la reacción de reformación. El combustible complementario añadido a veces se denomina "combustible de ajuste". La concentración de H₂ del combustible está basada en las corrientes resultantes combinadas del combustible complementario y el gas residual absorbedor de oscilaciones de presión.

La sección de combustión del reformador es la sección en la que se produce la combustión. Generalmente es visible una llama, sin embargo, también se pueden utilizar la combustión sin llama.

El método comprende introducir oxígeno y nitrógeno 533 en la sección de combustión 550 del reformador con una relación molar de O₂ a N₂ comprendida entre 0,6 y 0,8.

La combustión enriquecida en oxígeno se utiliza en el método. La concentración de oxígeno efectiva es mayor que la concentración de oxígeno en aire. El aire tiene una concentración de oxígeno de aproximadamente el 21% molar y una concentración de nitrógeno de aproximadamente 79% molar. Por consiguiente, la relación molar de O₂ a N₂ para el aire es de aproximadamente 0,266. De acuerdo con el método, la relación molar de O₂ y N₂ está comprendida entre 0,6 y 0,8. Por consiguiente, la concentración efectiva está comprendida entre el 38 % molar y el 44% molar de oxígeno.

El oxígeno se puede introducir en la sección de combustión del reformador como aire con lanza de oxígeno y/o como aire enriquecido en oxígeno. Con aire enriquecido en oxígeno, el oxígeno se mezcla con aire antes de introducir la mezcla oxidante en la sección de combustión; después el oxígeno y el nitrógeno son introducidos juntos como una mezcla oxidante enriquecida en oxígeno que tiene una concentración de oxígeno comprendida entre 38 y 44 % molar de oxígeno. Con lanza de oxígeno, se introducen una o más corrientes de aire en la sección de combustión junto con una o más corrientes separadas de una mezcla oxidante que tiene una concentración de 40 a 100 % molar de oxígeno.

El oxígeno se puede introducir en la sección de combustión del reformador a través de una primera corriente oxidante que tiene una concentración de 1 a 30 % molar de oxígeno y una segunda corriente oxidante que tiene una concentración de 30 a 100 % molar de oxígeno. Las corrientes oxidantes de cualquier combinación de concentración de oxígeno se pueden utilizar para proporcionar una relación de O₂ a N₂ comprendida entre 0,6 y 0,8.

La concentración del oxígeno de grado industrial depende de la fuente de oxígeno. Por ejemplo, el oxígeno generado criogénicamente puede ser mayor del 99,99 % molar de O₂, mientras que el oxígeno generado por absorción puede ser entre el 85 y el 95% molar de O₂. La concentración del oxígeno de lanza no es tan importante. La característica importante es que las corrientes de aire combinadas y las corrientes de lanza proporcionan una relación molar de O₂ y N₂ comprendida entre 0,6 y 0,8.

La relación molar entre el O₂ y el N₂ es la suma de los flujos molares de oxígeno divididos por la suma de los flujos molares de nitrógeno, o matemáticamente

$$\frac{\sum_{i=1}^N (F_{O_2})_i}{\sum_{i=1}^N (F_{N_2})_i}$$

en donde (F_{O₂})_i es el caudal molar del oxígeno en la corriente i, (F_{N₂})_i es el caudal molar del nitrógeno en la corriente

i, y n es el número total de corrientes que introducen oxígeno y/o nitrógeno en la sección de combustión. Por ejemplo, si se introduce aire con un caudal molar total de 1000 moles/h y se introduce oxígeno puro a través de una lanza con un caudal molar total de 150 moles/h, la relación molar entre el O₂ y el N₂ es

$$\frac{1000 \times 0,21 + 150}{1000 \times 0,79} = 0,46$$

5

Al menos una parte del combustible puede ser premezclado con oxidante antes de introducir el combustible en la sección de combustión. Al menos una parte del combustible puede ser introducido a través de lanzas de combustible. Para asegurar sustancialmente la completa combustión del combustible, se proporciona generalmente una relación molar entre oxígeno y combustible como una estequiometría de manera que se proporcione aproximadamente entre 5 y 10 % molar de exceso de oxígeno. Por consiguiente, el oxígeno está presente en la mezcla de gas de producto de combustión.

10

El combustible y el oxidante pueden ser introducidos a través de quemadores. Los quemadores para utilizar con reformadores están disponibles comercialmente. Estos quemadores pueden ser modificados para concentraciones de oxígeno más elevadas. Aunque el uso de combustión enriquecida en oxígeno generalmente no se utiliza en la técnica del reformador, son conocidos materiales adecuados de construcción de quemadores que utilizan concentraciones de oxígeno más elevadas. Las compañías de gas industrial tienen una historia bien conocida de suministro de quemadores adecuados para el oxígeno de uso industrial. La industria del vidrio, por ejemplo, utiliza quemadores de oxifuel en los que la concentración de oxígeno está entre el 85 % y el 100% molar de oxígeno.

15

20

Utilizando combustión enriquecida en oxígeno en lugar de aire, en términos relativos, se introduce más energía en los tubos de reformador en lugar de ser desperdiciada en el calentamiento de N₂. Por lo tanto, el proceso utiliza menos energía para un régimen de producción dado debido a un mayor calor disponible a partir de una cantidad dada de combustible. Dado que la eficiencia térmica es mayor, se necesita utilizar menos combustible para el caso de la combustión enriquecida en oxígeno en comparación con el aire para el mismo régimen de producción de gas de síntesis.

25

Aunque utilizar combustión enriquecida en oxígeno puede aumentar la temperatura de la llama en un reformador, el tamaño y diseño del reformador para un nuevo reformador que utiliza el método pueden ser realizados por un experto en la técnica de diseño de reformadores para adaptar las temperaturas de llama mayores producidas por el uso de combustión enriquecida en oxígeno.

30

Esto se puede contrastar con el documento US 6.981.994 en donde el objetivo es incrementar la capacidad de producción de gas de síntesis total de un sistema existente (es decir, renovación) con un incremento correspondiente en la temperatura del reactor. En los reformadores adecuados para el método del documento US 6.981.994, la temperatura de los tubos de reformador cerca del extremo del quemador del reformador es más fría que la parte restante de los tubos reformadores. En el documento US 6.981.994, la combustión enriquecida en oxígeno y el combustible adicional se utilizan para incrementar la temperatura de los tubos de reformador cerca del extremo del quemador para incrementar la producción del "syngas" y/o el hidrógeno. El uso de combustible y oxidante incrementado, incrementa los gases de producto de combustión y por tanto incrementa la cantidad de calor sobrante. Esto tiene el efecto de incrementar la generación de vapor y la exportación de vapor.

35

40

El método comprende quemar el combustible con oxígeno en la sección de combustión 550 bajo las condiciones efectivas para quemar el combustible para formar una mezcla de gas de producto de combustión 560 y generar calor para suministrar energía para la reacción de reformación.

45

Las condiciones efectivas para quemar el combustible para formar una mezcla de gas de producto de combustión incluyen una temperatura de horno comprendida entre 700°C y 2500°C y una presión comprendida entre 0,9 y 1,1 atm (90 a 110kPa). A una concentración de oxígeno de aproximadamente 26% molar, la temperatura de ignición del CH₄ es de aproximadamente 700°C. A una concentración de oxígeno de aproximadamente 70 % molar, la temperatura de llama adiabática para CH₄ es de aproximadamente 2650°C. La temperatura del horno es una temperatura de gas de horno en la sección de combustión del reformador fuera de la envuelta de llama y puede estar determinada por un pirómetro de succión. Condiciones adecuadas incluye una temperatura de horno comprendida entre 1500°C y 2500°C o 1700°C y 2300°C a una presión comprendida entre 0,9 y 1,1 atm (90 a 110 kPa). Las condiciones de combustión preferidas en los reformadores son bien conocidas en la técnica.

50

55

Cuando el combustible y el oxígeno son quemados, se genera calor y se forma una mezcla de gas de producto de combustión 560. El calor es transferido a una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador 525 suministrando, por tanto, energía a la reacción de reformación endotérmica. La mezcla de producto de combustión de gas es cualquier mezcla de gas resultante de al menos la combustión parcial del combustible y el oxígeno y comprende CO₂ y H₂O. La mezcla de gas de producto de combustión puede comprender H₂O, CO₂, N₂, O₂, y generalmente cantidades menores de CO e hidrocarburos no quemados. Dado que el gas oxidante utilizado para la combustión no es oxígeno puro, la mezcla de gas de producto de combustión comprenderá N₂. Sin embargo, la concentración de N₂ será menor que la concentración de N₂ que solo haya utilizado aire sin enriquecimiento con

60

lanza de oxígeno u oxígeno.

5 La mezcla de gas de producto de combustión comprende también NOx y/u otros gases contaminantes. Se pueden utilizar las técnicas de reducción de NOx conocidas en la técnica de combustión industrial, por ejemplo la recirculación de gas de salida, tránsito de combustible, tránsito de oxígeno, reducción selectiva catalítica o no catalítica con amonio, etc.

10 El método comprende la retirada de la mezcla de gas de producto de combustión 560 de la sección de combustión 550 del reformador. La mezcla de gas de producto de combustión puede pasar a una sección de convección 520 del reformador en donde el calor se puede transferir desde la mezcla de gas de producto de combustión a otras corrientes por lo que se incrementa la eficiencia de todo el proceso.

15 El método comprende retirar la mezcla de gas reformada 512 de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador 525. La mezcla de gas reformada puede ser recogida a partir una pluralidad de tubos que contienen catalizador en un tubo colector. La mezcla de gas reformada típicamente sale de los tubos de reformador que contienen catalizador entre 800°C (1472 °F) y 950°C (1742°F).

20 El método comprende generar una corriente intermedia 555 que comprende vapor procedente de una corriente que contiene agua líquida 577 a través de un intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida 577 y al menos una de las corrientes formadas a partir de la mezcla de gas reformada 512 y una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión 560.

25 La Figura 1 muestra un intercambio de calor entre la corriente que contiene agua líquida 577 y la mezcla de gas reformada 512 en el intercambiador de calor 580. La velocidad de generador de calor en el intercambiador de calor 580 se puede modificar utilizando un bypass (no mostrado). Aunque no mostrado en la Figura 1, alternativamente u opcionalmente, el intercambio de calor entre la corriente que contiene agua líquida y la mezcla de gas de producto de combustión 560 se pueden realizar en la sección de convección 520 del reformador. La corriente de gas intermedia 555 que comprende vapor tiene una presión de 1MPa a 12 MPa y uno segundo caudal de masa de vapor, R₂. La relación del segundo caudal de masa de vapor, R₂, con el primer caudal de masa de vapor R₁, es entre 0,9 y 1,2. La relación del segundo caudal de masa, de vapor R₂ y el primer caudal de masa de vapor, R₁, puede ser de 0,0 a 1,1.

35 La corriente de gas intermedia que comprende vapor puede tener una presión de 2MPa a 5 MPa. Cuando el vapor es generado pro exportación, el requisito de presión es típicamente mayor que el requerido para formar el suministro mezclado. Una ventaja del presente método es que el vapor de presión inferior, es decir en vapor adecuado para utilizar en el reformador pero puede no ser adecuado para la exportación de vapor, se puede generar.

40 Una corriente de gas intermedia que comprende vapor es cualquier corriente que comprende entre el 90 y 100% en masa de vapor o entre el 99 y 11 100 % en masa de vapor proporcionado a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada y una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión. Generalmente, una corriente de gas intermedia que comprende vapor será vapor que comprende sólo cantidades menores de otros componentes o impurezas. Dado que los artículos indefinidos "un" y "una", como se han utilizado aquí, significan uno o más cuando se aplican a cualquier característica en las reivindicaciones, una o más corrientes de gas intermedias que comprende vapor se pueden generar a través del intercambio indirecto entre una o más corrientes que contienen agua líquida y una o más corrientes formadas a partir de la mezcla de gas reformada o los gases de producto de combustión. El segundo caudal de masa de vapor, R₂, entonces representa el caudal de masa de vapor totalizado de una o más corrientes de gas intermedias que comprenden vapor, teniendo cada una, una presión de 2 MPa a 12 MPa o 2 MPa a 5 MPa.

50 Como se muestra en la Figura 1, la separación del vapor gaseoso a partir del agua líquida se puede ayudar con el uso de un tambor de vapor opcional 540.

55 En el método, 90% al 100% del segundo caudal de masa de vapor, R₂, se pueden generar a través del intercambio de calor entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada.

60 En el método, 0 a 10% del segundo caudal de masa de vapor, R₂, se puede generar a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente formada a partir de los gases de producto de combustión.

65 Los inventores han descubierto que es ventajoso generar la mayoría o todo el vapor al segundo caudal de masa de vapor, R₂, utilizando calor a partir de la mezcla de gas reformada. Los gases de producto de combustión que salen del reformador tienen una temperatura más alta que la mezcla de gas reformada que sale del reformador. En consecuencia, es deseable calentar el gas de suministro de prereformador y/o la mezcla de gas de suministro de reformador a través de un intercambio de calor indirecto con los gases de producto de combustión. Para el caso del

prereformador, es deseable introducir el gas de suministro de prereformador a una temperatura adecuada para la prereformación. Para el caso del reformador, es deseable introducir el gas de suministro de reformador a una temperatura adecuada de manera que el reformador se pueda utilizar como un reactor y no como un intercambiador de calor. Esto se consigue mejor mediante el intercambio de calor con los gases de producto de combustión. Los inventores han descubierto que después del calentamiento, la mezcla de gas de suministro de prereformador y/o suministro de reformador, puede no haber suficiente calor disponible en los gases de producto de combustión para generar el vapor necesario para el reformador. La corriente de mezcla de gas reformada 512 tiene suficiente calor disponible para generar vapor y precalentar el agua de suministro de caldera. Generando vapor a través del intercambio de calor indirecto con la corriente de mezcla de gas reformada, los inventores han descubierto que la eliminación completa de la generación de vapor en la sección de convección del reformador es posible, dando lugar a una reducción de costosos equipos en la sección de convección. Los inventores han descubierto también que para

$$0.9 \leq \frac{R_2}{R_1} \leq 1.2$$

, una energía específica bruta inferior se puede obtener generando la mayoría o todo el vapor mediante intercambio de calor indirecto con la corriente de mezcla de gas reformada comparado con la generación de vapor mediante intercambio de calor indirecto con los gases de producto de combustión.

En el caso de que se utilicen múltiples corrientes para formar la corriente de gas intermedia, el porcentaje del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , atribuido al intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente formada a partir de la segunda mezcla de gas reformada se pueden determinar mediante un balance de energía. La energía total, Q_T , para producir el segundo caudal de masa de vapor se puede hallar determinando el calor extraído a partir de cada una de las corrientes utilizadas para producir el segundo caudal de masa de vapor. El calor extraído es una función de la composición, caudal de masa y cambio de temperatura. El porcentaje del segundo caudal de masa de vapor atribuido al intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua y la corriente que contiene la mezcla de gas reformada es la relación entre el calor extraído del vapor que contiene la mezcla de gas reformada y la energía total extraída expresada como un porcentaje.

La velocidad de producción de vapor se puede ajustar con la velocidad de consumo de vapor en el reformador. Puede ser preferible integrar la producción de vapor y el consumo con la instalación de producción 501, sin embargo, nada evita el menos en intercambio parcial del vapor entre la instalación de producción y alguna otra instalación cercana. En el método, R_2 puede ser igual a R_1 y el 100% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se puede generar a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida 577 y la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada 512. Además, el 0% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se puede generar a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida 577 y la corriente formada a partir de los gases de producto de combustión 560.

En el caso de que la producción de vapor y el consumo estén integrados dentro de la instalación de producción, en método puede comprender además reponer la corriente de vapor de suministro a partir de una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia que comprende vapor, como se muestra en la Figura 1. El vapor generado dentro del proceso utilizando calor procedente de la mezcla de gas reformada se utiliza para suministrar al reformador 500 como la corriente de vapor de suministro 503.

El método pueden comprender también supercalentar la corriente de gas intermedia 555 a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (no mostrada) por lo que se forma una corriente de gas intermedia supercalentada 556. Un experto en la técnica puede imaginar ciertamente diversas formas en la que la mezcla de gas reformada se puede utilizar para generar vapor y supercalentar el vapor, distintas de las explicadas aquí anteriormente. El método puede comprender además reponer la corriente de vapor de suministro a partir de una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada como se muestra en la Figura 1.

De forma adicional o alternativa a supercalentar la corriente de gas intermedia a través del intercambio de calor con la mezcla de gas reformada, el método comprende supercalentar la corriente de gas intermedia a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión por lo que se forma una corriente de gas intermedia supercalentada. Los expertos en la técnica podrán imaginar distintas formas en la que la mezcla de gas reformada y la mezcla de gas de producto de combustión se pueden utilizar para generar una corriente y de supercalentar el vapor distintas de las expuestas explícitamente aquí. El método puede además comprender reponer la corriente de vapor de suministro a partir de una parte de la corriente de gas intermedio supercalentada.

Independientemente de si la corriente gas intermedia está calentada por una corriente formada a partir de una mezcla de gas reformada o de una corriente formada a partir de una mezcla de gas de producto de combustión, la corriente de gas intermedia supercalentada puede ser supercalentada de 40 a 175 °C. Supercalentar es calentar un vapor de manera que el vapor quede libre de gotas líquidas suspendidas. Indicar que una corriente de gas es supercalentada 40°C significa que la diferencia entre la temperatura real y la temperatura de saturación es de 40°C.

El método puede comprender además introducir al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada en un reactor de desplazamiento. Los reactores de desplazamiento, también llamados reactores de desplazamiento de agua-gas, y su funcionamiento es bien conocido en la técnica. Se pueden emplear uno o más reactores de desplazamiento. Los reactores de desplazamiento comprenden un tanque que contiene un lecho de catalizador a través del cual fluye CO y H₂O para formar H₂ y CO₂. Uno o más reactores de desplazamiento pueden ser de alta temperatura, temperatura media, baja temperatura y/o reactores de desplazamiento isotérmicos. Los reactores de desplazamiento de alta temperatura pueden funcionar entre aproximadamente 350°C y 450°C y típicamente utilizan un catalizador de metal no noble tal como una mezcla de Fe₃O₄ y Cr₂O₃ (es decir, aproximadamente un 55 % en peso de Fe y un 65 en peso de Cr). Los reactores de desplazamiento de baja temperatura pueden funcionar entre aproximadamente 200°C y 260°C y pueden utilizar un catalizador no noble tal como Cu-ZnO-Al₂O₃ o Cu-ZnO-Cr₂O₃. Los reactores de desplazamiento de temperatura media funcionan en el mismo intervalo de temperatura que los reactores de desplazamiento de baja temperatura y utilizan un catalizador similar. Los reactores de desplazamiento de baja temperatura son utilizados en combinación con los reactores de desplazamiento de alta temperatura, mientras que los reactores de desplazamiento de media temperatura pueden funcionar con un reactor de desplazamiento de alta temperatura aguas arriba. El catalizador de desplazamiento de alta temperatura está diseñado para resistir un aumento de temperatura mayor a través del lecho de catalizador. Algo de CO permanece después de la reacción de desplazamiento de agua-gas y hay por tanto algo de CO en el efluente del reactor de desplazamiento.

La mezcla de gas reformada puede ser introducida con una temperatura de 185°C a 230°C en el reactor de desplazamiento 595 que contiene catalizador a base de óxido de cobre. El catalizador de desplazamiento a base de óxido de cobre a veces está denominado como catalizador de desplazamiento de baja temperatura.

Al menos una parte del efluente de reactor de desplazamiento puede pasar a un sistema de absorción de oscilación de presión para producir una corriente de producto rico en hidrógeno a un gas residual absorbedor de oscilación de presión. La absorción de oscilación de presión es un proceso bien conocido utilizado en la producción de hidrógeno para purificación. El absorbedor de oscilación de presión y el proceso pueden incorporar cualquier número deseado de lechos absorbentes y cualesquiera ciclos de procesamiento conocidos para recuperar el hidrógeno de producto. Cualquier material absorbente adecuado que tenga una selectividad deseable para los fines del método se puede utilizar en la práctica del método. Absorbentes adecuado incluyen, por ejemplo, tamices moleculares de zeolíticos, carbón activado, gel de sílice, alúmina activada y similares. Los absorbentes de tamiz molecular zeolítico son generalmente deseables para la separación y purificación del hidrógeno a partir de mezclas de gas reformadas.

El método puede comprender también supercalentar la corriente de gas intermedia 555 a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada 512 u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada por lo que se forma una corriente de gas intermedia supercalentada 556 y pasa al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada 556 a través de una turbina de vapor 597 para generar energía y por tanto formar un efluente de turbina de vapor 557 a partir de la corriente de gas intermedia supercalentada 556. Al menos una parte del efluente de turbina de vapor 557 se puede utilizar para reponer la corriente de vapor de suministro 503.

La energía generada por la turbina de vapor 597 se puede utilizar para generar oxígeno. La turbina de vapor puede generar electricidad y la electricidad se puede utilizar para alimentar la planta de oxígeno. El trabajo de en el eje a partir de la turbina de vapor se puede integrar con la planta de oxígeno. Por ejemplo, se puede utilizar un compresor/expansor o comparador para una planta de oxígeno VSA.

El calor de bajo grado remanente en la mezcla de gas reformada y los gases de producto de combustión se puede recuperar generando vapor de baja presión que tiene una presión de 130 kPa a 450 kPa. Una segunda corriente de gas intermedia que comprende vapor procedente de una segunda corriente que contiene agua líquida se puede generar a través del intercambio de calor indirecto entre la segunda corriente que contiene agua líquida y una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada y una corriente formada a partir de una mezcla de gas de producto de combustión.

Al menos una parte de la segunda corriente de gas intermedia se puede utilizar como desaireador (mostrado en los ejemplos más adelante).

Al menos una parte de la segunda corriente de gas intermedia se puede utilizar como fuente de calor en un motor de calor de ciclo de Rankine (no mostrado) para generar energía. El calor procedente del vapor se puede utilizar para vaporizar el fluido de trabajo del motor de calor de ciclo de Rankine. El fluido de trabajo se puede seleccionar a partir de un hidrocarburo C3 a C6 y bromuro de litio en agua. Los motores de calor de ciclo de Rankine y su funcionamiento para la generación de energía son bien conocidos.

La presente invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos, que están destinados a ilustrar, pero no limitar el alcance de la invención. La invención está únicamente definida por las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

5 La configuración de acuerdo con el Ejemplo 1 se muestra en la Figura 2. La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno de la técnica anterior. Una materia prima 1 de reformador, en este ejemplo, gas natural es mezclada con una corriente de reciclo de hidrógeno 2 para formar una corriente de suministro que contiene hidrógeno 3. La corriente de suministro que contiene hidrógeno 3 es calentada mediante el intercambio de calor con una corriente efluente de reactor de desplazamiento 14 desde el reactor de desplazamiento 302 en los intercambiadores de calor 311 y 312. La corriente efluente de reactor de desplazamiento 14 se forma a partir de una mezcla de gas reformada 12 procedente del reformador 100 mediante reacción en el reactor de desplazamiento 302.

15 La corriente de suministro que contiene hidrógeno calentada 5 es introducida en la unidad de hidrodesulfuración 300 para extraer el azufre y formar una materia prima 6 de reformador reducida en azufre. El azufre de la materia prima de reformador es retirado para evitar la contaminación del catalizador de reformación.

20 La corriente de mezcla de gas de suministro de reformador 10 se forma a partir de la corriente de vapor de suministro 203 y la materia prima de reformador reducida en azufre 6 mediante mezclado seguido de intercambio de calor indirecto con los gases de producto de combustión en la sección de convención 120 del reformador 100. La corriente de mezcla de gas de suministro de reformador 10 es introducida en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador 101 del reformador de vapor catalítico 100 en donde reaccionan los hidrocarburos y el vapor en una reacción de reformación para formar gas de síntesis. El gas de síntesis es retirado de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador 101 como mezcla de gas reformada 12 que comprende hidrógeno. La mezcla de gas reformada también puede comprender dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua y metano.

25 El calor para la reacción de reformación se proporciona mediante la combustión de un combustible y aire en la sección de combustión 110 del reformador 100.

30 El combustible es proporcionado por el gas residual 30 de absorbedor de oscilación de presión (PSA), que es introducido en la sección de combustión 110. El gas residual de PSA se llama también gas de purga de PSA y contiene H₂, CO, CH₄ y otros gases y es por tanto adecuado como combustible. El combustible para la combustión también es proporcionado por un combustible complementario 32, que es introducido en la sección de combustión 110. El combustible complementario también se denomina combustible de ajuste y en este ejemplo es gas natural.

35 El aire es introducido en la sección de combustión 110 como aire de combustión precalentado 103. El aire de combustión precalentado 102 se forma utilizando un compresor o soplador 551 y un intercambiador de calor en la sección de convección 120.

40 Una mezcla de gas de producto de combustión 130 es extraída de la sección de combustión 110 y utilizada para calentar varias corrientes en la sección de convección 120 por intercambio de calor indirecto.

45 En el diagrama de flujo de proceso de la Figura 2, el vapor es generado a partir de una variedad de fuentes de calor. El agua de reposición 170 y el agua 171 a partir del separador de agua 323 son calentadas y suministradas al separador 410. El agua 176 que ha sido precalentada y desairada en el desaireador 410, es suministrada a un tambor de vapor 440. El tambor de vapor está típicamente elevado. El agua procedente del tambor de vapor es dirigida a los intercambiadores de calor en la sección de convección 120 que proporcionan intercambio de calor indirecto entre el agua y la mezcla de gas de producto de combustión 130. El agua procedente del tambor de vapor 440 es también dirigida al intercambiador de calor 301 que proporciona intercambio de calor indirecto entre el agua y la mezcla de gas reformada 12. Una mezcla de vapor de dos fases y agua fluyen desde cada uno de los intercambiadores de calor en la sección de convección 120 y del intercambiador de calor 301 de nuevo al tambor de vapor. Una corriente saturada de vapor 200 es extraída del tambor de vapor 440 mientras que el agua líquida es hecha recircular a los intercambiadores de calor para formar más calor. La corriente saturada de vapor 200 es supercalentada en otro intercambiador de calor en la sección de convección 120. El vapor supercalentado es utilizado para reponer la corriente de vapor de suministro 203 y para formar vapor de exportación 205.

55 La mezcla de gas reformada 12 es hecha pasar a través de un reactor de desplazamiento de alta temperatura 302 para formar un efluente de reactor de desplazamiento 14. El efluente de reactor de desplazamiento es hecho pasar a través de varios intercambiadores de calor 311, 312, 314, 316, separador de agua 323 y al sistema absorbedor de oscilación de presión 330. El agua es retirada como vapor 171 y una corriente que contiene hidrógeno 17 es hecha pasar al sistema absorbedor de oscilación de presión 330. El sistema absorbedor de oscilación de presión 330 separa el hidrógeno de los otros componentes en la mezcla de gas reformada desplazada para formar una corriente de hidrógeno de producto 18 y un gas residual de PSA 30.

65 El proceso mostrado en el diagrama de flujo de procesos de la Figura 2 fue modelizado utilizando un software de

simulador de proceso comercial. El gas natural se utilizó como materia prima de reformador en todos los Ejemplos.

Los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración se resumen en la Tabla 1. Los parámetros de entrada incluyen la relación vapor a carbono S/C y la relación molar entre el oxígeno total o efectivo y el nitrógeno para los oxidantes introducido en la sección de combustión, Q_2/N_2 . Los resultados incluyen la relación entre el vapor utilizado para reformar y el vapor total producido S/S_T , y la energía específica neta normalizada y la energía específica bruta. El vapor total producido, S_T , es el vapor total producido que tiene una presión mayor de 2 MPa. El vapor de grado bajo no está incluido en S_T .

La energía específica bruta, GSE, es la suma del Valor de Calentamiento Más Alto (J/Nm^3) del combustible complementario, $HHV_{COMBUSTIBLE}$ introducida en la sección de combustión multiplicada por el caudal del combustible (Nm^3/h), $F_{COMBUSTIBLE}$, y el Valor de Calentamiento Más Alto (J/Nm^3) de la materia prima de reformador, $HHV_{SUMINISTRO}$, Introducir en el reformador, multiplicado por el caudal de la materia prima de reformador (Nm^3/h), $F_{SUMINISTRO}$, la suma dividida por el caudal de producción de hidrógeno (Nm^3/h), HPR, expresado en unidades J/Nm^3 ; matemáticamente

$$GSE = \frac{HHV_{combustible} \times F_{combustible} + HHV_{suministro} \times F_{suministro}}{HPR}$$

La energía neta específica, NSE, es el Valor de Calentamiento Mas Alto (J/Nm^3) del combustible complementario, $HHV_{combustible}$, introducido en la sección de combustión multiplicada por el caudal del combustible (Nm^3/h), $F_{combustible}$, más el Valor de Calentamiento Más Alto (J/Nm^3) de la materia prima de reformador $HHV_{combustible}$, introducido en el reformador multiplicado por el caudal de la materia prima de reformador (Nm^3/h), $F_{suministro}$, menos la diferencia de entalpía entre el vapor de exportación y el agua a 25 °C, ΔH , en J/kg multiplicado por el flujo de masa del vapor de exportación, F_{vapor} , en kg/h, todo ello dividido por el régimen de producción de hidrógeno (Nm^3/h), HPR, expresado en las unidades J/Nm^3 ; matemáticamente

$$NSE = \frac{HHV_{combustible} \times F_{combustible} + HHV_{suministro} \times F_{suministro} - \Delta H \times F_{vapor}}{HPR}$$

La energía específica bruta es siempre mayor o igual que la energía específica neta dado que no se da crédito para el vapor de exportación. Las energías específica neta y bruta son iguales cuando no se exporta vapor.

Todos los resultados de energía específica de la Tabla 1 están normalizados con respecto a la energía específica neta del Ejemplo 1.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, aproximadamente el 53% del vapor producido en el sistema es reciclado de nuevo al reformador en el suministro mezclado. La energía específica bruta normalizada es aproximadamente un 16 % mayor que la energía específica neta normalizada. Sin crédito para el vapor de exportación, la energía específica es incrementada en aproximadamente un 16 %.

Ejemplo 2 (comparativo)

La configuración de acuerdo con el Ejemplo 2 se muestra en la Figura 3. La Figura 3 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno del tipo de la técnica anterior que incluye un prereformador. Con la excepción del prereformador adiabático 105 y algunos intercambiadores de calor, la configuración de acuerdo con el Ejemplo 2 es la misma que la configuración de acuerdo con el Ejemplo 1 de la Figura 2. Cuando los elementos son iguales en la Figura 2 y la Figura 3 se han utilizado los mismos números de referencia.

Una diferencia es que la corriente de mezcla de gas de suministro de reformador 10 está formada a partir de la corriente de vapor de suministro 203 y la materia prima de reformador desulfurada 6 mediante el mezclado seguido del intercambio de calor indirecto con los gases de producto de combustión en la sección de convección 120 del reformador 100, prereformada en el prereformador 105 y calentada de nuevo en la sección de convección 120. De otro modo, la descripción de la configuración proporcionada por el Ejemplo 1 aplica, cambiando lo que haya que cambiar, a la configuración del Ejemplo 2.

El proceso de acuerdo con el Ejemplo 2 fue modelizado utilizando un software de simulador de procesos comercial.

Los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración están resumidos en la Tabla 1.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, aproximadamente un 67% del vapor producido en el sistema es reciclado de nuevo al reformador en el suministro mezclado. Estos resultados muestran que un mayor porcentaje de vapor producido en el proceso es utilizado por el proceso en el reformador. Como se ha

expuesto alternativamente, se exporta menos vapor cuando se utiliza un prereformador.

La energía neta específica normalizada es disminuida aproximadamente un 0,3 % comparada con la energía específica neta del Ejemplo 1. Esto significa que la configuración en el Ejemplo 2 es ligeramente mejor que la configuración en el Ejemplo 1 dado que se requiere menos energía para producir una cantidad específica de hidrógeno. La energía específica bruta para el Ejemplo 2 es un 7% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1. Sin crédito para el vapor de exportación, la energía específica es incrementada en aproximadamente un 7 % sobre la energía específica neta para el Ejemplo 1. Esto es una mejora significativa sobre la energía específica bruta del Ejemplo 1.

Ejemplo 3 (comparativo)

La configuración de acuerdo con el Ejemplo 3 se muestra en la Figura 4. La Figura 4 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno del tipo de la técnica anterior que incluye un prereformador. En esta configuración, se utiliza un reactor de desplazamiento de temperatura media 303 en lugar de un reactor de desplazamiento de alta temperatura. Por consiguiente algo de recuperación de calor se ha modificado. Por el contrario, la configuración del Ejemplo 3 es muy similar a la configuración del Ejemplo 2. Cuando los elementos son similares en las Figuras 2, 3 y 4, se utilizan números de referencia iguales.

La descripción de la configuración proporcionada por los ejemplos 1 y 2 aplican, cambiando lo que haya que cambiar, a la configuración del Ejemplo 3. Las diferencias serán evidentes para los expertos en la técnica en base al diagrama de flujo de proceso.

El proceso de acuerdo con el Ejemplo 3 fue modelizado utilizando un software de simulador de proceso comercial.

Los parámetros de entrada y los resultados están resumidos en la Tabla 1.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, aproximadamente el 64% del vapor producido en el sistema es reciclado de nuevo al reformador en el suministro mezclado. Estos resultados muestran que un mayor porcentaje de vapor producido en el proceso es utilizado por el proceso en el reformador comparado con el Ejemplo 1, pero ligeramente menos vapor que en el Ejemplo 2. La energía específica neta normalizada es disminuida aproximadamente un 1,5 % en comparación con la energía específica neta del Ejemplo 1. Significa que utilizando un reactor de desplazamiento de temperatura media como en el Ejemplo 3 en lugar de un reactor de desplazamiento de alta temperatura como en la configuración del Ejemplo 1, se requiere menos energía para producir una cantidad específica de hidrógeno. La energía específica bruta para el Ejemplo 3 es un 8% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1. Sin crédito para el vapor de exportación, la energía específica es incrementada aproximadamente un 8% sobre la energía específica neta para el Ejemplo 1. Esto es una mejora significativa sobre la energía específica bruta del Ejemplo 1.

Ejemplo 4 (comparativo)

La configuración de acuerdo con el Ejemplo 4 se muestra en la Figura 5. La Figura 5 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno del tipo de la técnica anterior que incluye un prereformador y un reformador de transferencia de calor convectivo 107. Un reformador de transferencia de calor convectivo se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.264.202. Como se muestra en este ejemplo, un reformador de transferencia de calor convectivo se puede utilizar para minimizar o eliminar la exportación de vapor. Sin embargo, un problema consiste en que se requiere una inversión de capital mayor para el reformador de transferencia de calor convectivo y/o una renovación de una instalación de producción existente es difícil.

La configuración de acuerdo con el Ejemplo 4 es similar a la configuración de acuerdo con el Ejemplo 2 de la Figura 3. Donde hay elementos iguales en la Figura 3 y la Figura 5, se han utilizado números de referencia iguales.

Una diferencia consiste en que el efluente procedente del reformador 105 está dividido en una corriente de mezcla de gas de suministro de reformador 10 y una corriente de suministro de reformador de transferencia de calor convectivo 11. La corriente de suministro de reformador de transferencia de calor convectivo 11 es introducida en los tubos de reformador en el reformador de transferencia de calor convectivo 107. Una corriente que comprende la mezcla de gas reformada 12 es introducida en el reformador de transferencia de calor convectivo 107 para proporcionar calor para la reformación de la corriente de suministro 11. Una corriente efluente 13 formada a partir de la mezcla de gas reformada 12 y una mezcla formada a partir de la reformación de la corriente de suministro 11 es retirada del reformador de transferencia de calor convectivo 107. La corriente efluente 13 es hecha pasar a través de una caldera 301, un reactor de desplazamiento de alta temperatura 302 y otros varios intercambiadores de calor aguas abajo del reactor de desplazamiento 302.

Por el contrario, la descripción de la configuración proporcionada para el Ejemplo 1 aplica, cambiando lo que haya que cambiar, a la configuración del Ejemplo 4.

Los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración están resumidos en la Tabla 1.

El proceso de acuerdo con el Ejemplo 4 fue modelizado utilizando un software de simulador de proceso comercial.

5 Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, todo el vapor producido en el sistema es reciclado de nuevo al reformador en el suministro mezclado. No se exporta vapor.

10 La energía específica neta normalizada es aumentada aproximadamente un 2,3 % en comparación con la energía específica neta del Ejemplo 1. Esto significa que la configuración en el Ejemplo 4 es ligeramente peor que la configuración del Ejemplo 1 dado que se requiere más energía para producir una cantidad específica de hidrógeno. Sin embargo, si no se pueden dar crédito para el vapor de exportación, la configuración del Ejemplo 4 parece menos atractiva, dado que la penalización es sólo del 2,3 % comparada con el 16% para el Ejemplo 1. La energía específica bruta para el Ejemplo 4 es 2,3% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1, mientras que la energía específica bruta para el Ejemplo 1 es 16% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1.

15 Ejemplo 5

La configuración de acuerdo con el Ejemplo 5 se muestra en la Figura 6. La Figura 6 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno que ejemplifica la invención.

20 Una materia prima de reformador 1, en este ejemplo, gas natural es mezclada con una corriente de reciclado de hidrógeno 2 para formar una corriente de suministro que contiene hidrógeno 3. La corriente de suministro que contiene hidrógeno 3 es calentada a través del intercambio de calor indirecto con una corriente efluente de reactor de desplazamiento 514 procedente del reactor de desplazamiento 502 en intercambiadores de calor 311 y 312. La corriente efluente de reactor de desplazamiento 514 es formada a partir de una mezcla de gas reformada 512 procedente del reformador 500 por reacción en el reactor de desplazamiento 502.

25 La corriente de suministro que contiene hidrógeno calentada 5 es introducida en la unidad de hidrodesulfuración 300 para extraer el azufre y formar una materia prima de reformador reducida en azufre 6. El azufre de la materia prima de reformador es retirado para evitar la contaminación del catalizador de reformación.

30 La corriente de gas de suministro de reformador 510 está formada a partir de una corriente de vapor de suministro 503 y una materia prima de reformador reducida en azufre 6 mediante la mezcla, seguido del intercambio de calor indirecto con los gases de producto de combustión en la sección de convección 520 del reformador 500, prereformando en el prereformador 505 y calentando de nuevo en la sección de convección 520. La corriente de mezcla de gas de suministro de reformador 510 es introducida en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador 525 del reformador de vapor catalítico 500 en donde los hidrocarburos y el vapor reaccionan en una reacción de reformación para formar gas de síntesis. El gas de síntesis es extraído de una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador 525 como mezcla de gas reformada 512 comprendiendo H_2 . La mezcla de gas reformada también puede comprender CO , CO_2 , CH_4 y H_2O .

40 El calor para la reacción de reformación se proporciona quemando un combustible y aire en la sección de combustión 550 del reformador 500.

45 El combustible se proporciona mediante el gas residual de absorbedor de oscilación de presión (PSA) 530, que es calentado mediante intercambio de calor indirecto en la sección de convección 520 y después introducido en la sección de combustión 550. El combustible para la combustión es también proporcionado por un combustible complementario 32, que es introducido en la sección de combustión 550 y en este ejemplo en combustible complementario es gas natural.

50 El aire enriquecido en oxígeno precalentado 570 es introducido en la sección de combustión 550. El aire enriquecido en oxígeno precalentado 570 se forma mezclando una corriente oxígeno de grados de gas industrial 565 con una corriente de aire comprimido 141 seguida por el calentamiento en la sección de convección 520. La relación molar entre el O_2 y el N_2 en este ejemplo es de 0,67, lo que corresponde a una concentración de oxígeno de aproximadamente un 40% molar de oxígeno. La relación molar entre el O_2 y el N_2 puede variar para lograr la relación molar deseada de vapor utilizado para la reformación con relación al vapor total producido S/S_T .

55 Una mezcla de gas de producto de combustión 560 es extraída de la sección de combustión 650 y es utilizada para calentar las diversas corrientes en la sección de convección 520 mediante intercambio de calor indirecto.

60 En el diagrama de flujo de proceso de la Figura 6, el vapor es generado mediante intercambio de calor indirecto entre el agua y una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada 612. El agua de reposición 170 y el agua 171 procedente del separador de agua 323 con calentadas y suministradas al desaireador 410. El agua 576 que ha sido precalentada, es suministrada a un tambor de vapor 540. El tambor de vapor 540 típicamente está elevado. El agua procedente del tambor de vapor 540 es dirigida al intercambiador de calor 580 que proporciona intercambio de calor indirecto entre el agua y la mezcla de gas reformada 512. Una mezcla en dos fases de vapor y agua fluye desde el intercambiador de calor 580 de nuevo al tambor de vapor 540. Una corriente saturada de vapor

65

555 es extraída del tambor de vapor 540 mientras que el agua líquida es recirculada al intercambiador de calor para formar más vapor. La corriente saturada de vapor 555 es supercalentada en otro intercambiador de calor 590 que proporciona intercambio de calor indirecto entre el vapor saturado y la corriente que comprende la mezcla de gas reformada. El vapor supercalentado es utilizado para reponer la corriente vapor de suministro 503 en este ejemplo sin la formación de vapor de exportación.

La mezcla de gas reformada 512 es hecha pasar a través de intercambiadores de calor 311 y 314 y después a través de un reactor de desplazamiento de temperatura media 502 para formar un efluente de reactor de desplazamiento 514. El reactor de desplazamiento efluente es hecho pasar a través de varios intercambiadores de calor 312, 316, 321, una caldera de baja presión 318, un separador de agua 323 y un absorbedor de oscilación de presión 330. El agua es extraída como corriente 171 y una corriente que contiene hidrógeno 17 es hecha pasar al sistema de absorbedor de oscilación de presión 330. El sistema absorbedor de oscilación de presión 330 separa el hidrógeno de los otros componentes en la mezcla de gas reformada desplazada para formar una corriente hidrógeno de producto 599 y un gas residual PSA 530.

Dado que esta corriente de baja presión no tiene una presión de 2 a 12 MPa, esta corriente no está incluida en R_2 o S_T .

El proceso mostrado en el diagrama de flujo de proceso de la Figura 8, excluyendo la generación de vapor en el intercambiador de calor 319, fue modelizado utilizando un software de simulador de procesos comercial.

Los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración están resumidos en la Tabla 1. Los parámetros de entrada incluyen la relación de vapor y carbono, S/C, y la relación molar de oxígeno efectivo o total con respecto al hidrógeno para los oxidantes introducidos en la sección de combustión O_2/N_2 . Los resultados incluyen la relación entre el vapor utilizado para la reformación respecto al vapor total producido S/S_T , y la energía específica neta y bruta.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, todo el vapor producido en el sistema es reciclado de nuevo al reformador en la mezcla de gas de suministro de reformador. No se exporta vapor en este ejemplo.

La energía específica neta normalizada es hecha disminuir aproximadamente un 2,5% en comparación con la energía específica del Ejemplo 1. El consumo de energía específica es menor que el consumo de energía específica en el Ejemplo 1 incluso cuando se da crédito para el vapor de exportación.

Dado que el proceso de acuerdo con el Ejemplo 5 no produce vapor de exportación, la energía específica bruta y la energía específica neta son la misma. Los resultados muestran que la energía específica bruta para el método en el Ejemplo 5 es menor que la energía específica bruta de los ejemplos 1-3. Esto es importante para los casos en los que hay poca o ninguna necesidad de vapor de exportación.

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
S/C	3	3	2,5	3	2,5
O_2/N_2	0,27	0,27	0,27	0,27	0,67
S/S_T	0,53	0,67	0,64	1	1
Energía Específica Neta	100	99,7	98,5	102,3	97,5
Energía Específica Bruta	116,1	107	108,1	102,3	97,5

REIVINDICACIONES

1. Un método para generar hidrógeno en una instalación de producción (501) que comprende:

5 formar una corriente de mezcla de gas de suministro de reformador (510) a partir de una corriente de vapor de suministro (503) y una corriente de materia prima de reformador (1) que comprende un hidrocarburo, en el que la corriente de vapor de suministro (503) tiene un primer caudal de masa de vapor, R_1 ;

10 introducir una corriente de mezcla de gas de suministro de reformador (510) en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador (525) de un reformador catalítico (500) y hacer reaccionar el hidrocarburo con el vapor en una reacción de reformación bajo las condiciones de reacción efectivas para formar una mezcla de gas reformada (512) que comprende hidrógeno;

15 introducir un combustible (532) en una sección de combustión (550) del reformador (500) en donde el combustible comprende gas residual absorbedor de oscilación de presión;

introducir oxígeno y nitrógeno (533) en la sección de combustión (550) del reformador (500);

quemar el combustible (532) con el oxígeno en la sección de combustión (550) bajo condiciones efectivas para quemar el combustible para formar una mezcla de gas de producto de combustión (560) y generar calor para suministrar energía para la reacción de reformación;

20 extraer la mezcla de gas de producto de combustión (560) de la sección de combustión (550) del reformador (500);

extraer la mezcla de gas reformada (512) de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador (525); y

generar una corriente de gas intermedia que comprende vapor procedente de una corriente que contiene agua líquida (577) a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida (577) y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla de gas preformada (512) y una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión (560), comprendiendo la corriente de gas intermedia (555) vapor que tiene una presión de 2 MPa a 12 MPa y que tiene un segundo caudal de masa de vapor, R_2 , **caracterizada por que:**

$$0,9 \leq \frac{R_2}{R_1} \leq 1,2 ;$$

30 del 90% al 100% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se genera a través del intercambio de calor indirecto entre el vapor que contiene agua líquida (577) y la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512), y/o del 0 al 10% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se genera a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida (577) y la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión (560);

35 el oxígeno y el nitrógeno (533) son introducidos en la sección de combustión (550) del reformador (500) en una relación molar de O_2 a N_2 de 0,6 a 0,8.

40 2. El método de la reivindicación 1, en el que $R_2 = R_1$ y en donde el 100% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , se genera a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida (577) y la corriente que contiene la mezcla de gas reformada (512) y en donde el 0% del segundo caudal de masa de vapor, R_2 , es generado a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida (577) y la corriente que contiene los gases de producto de combustión (560).

- 45 3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además:

reponer la corriente de vapor de suministro (503) a partir de una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia (555) que comprende vapor.

50 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el combustible (532) tiene una concentración del 0 a 40 % molar.

55 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el oxígeno y el nitrógeno son introducidos juntos como una mezcla oxidante enriquecida en oxígeno.

60 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en el que una primera parte del oxígeno introducido en la sección de combustión es introducida como una primera mezcla oxidante que tiene una concentración del 20 % molar al 26 % molar de oxígeno, y una segunda parte del oxígeno introducido en la sección de combustión es introducida como una segunda mezcla oxidante que tiene una concentración del 26% molar al 100% molar de oxígeno.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende:

- 5 supercalentar al menos una parte de la corriente de gas intermedia (555) a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente gas intermedia (555) y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512) u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512) por lo que se forma una corriente gas intermedia supercalentada (556); y reponer la corriente de vapor de suministro (503) a partir de una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada (556); y/o
- 10 supercalentar al menos una parte de la corriente de gas intermedia (555) a través del intercambio de calor entre la corriente gas intermedia (555) y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión (560) u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión (560) por lo que se forma una corriente de gas intermedia supercalentada (556); y reponer la corriente de vapor de suministro (503) a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada (556).
- 15 8. El método de la reivindicación 7, en el que la corriente de gas intermedia supercalentada (556) es supercalentada entre 40 °C y 175 °C.
- 20 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de gas intermedia (555) que comprende vapor tiene una presión de 2 MPa a 5 MPa.
- 25 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además:
introducir al menos un parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512) con una temperatura de 185 °C a 230 °C en un reactor de desplazamiento (595) que contiene un catalizador a base de óxido de cobre.
- 30 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además:
supercalentar la corriente de gas intermedia (555) a través del intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia (555) y al menos un parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512) u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512) por lo que se forma una corriente gas intermedia supercalentada (556);
35 hacer pasar al menos una parte de la corriente gas intermedia supercalentada (556) a través de una turbina de vapor (597) para generar energía o trabajo en el eje y por tanto formar un efluente de turbina de vapor (557) a partir de una corriente de gas intermedia supercalentada (556); y
reponer una corriente de vapor de suministro (503) a partir de al menos una parte del efluente de turbina de vapor (557).
- 40 12. El método de la reivindicación 11, que comprende además:
utilizar la energía o trabajo en el eje generado por la turbina de vapor (597) para la generación de oxígeno.
- 45 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además:
generar un segunda corriente gas intermedia que comprende vapor a partir de una segunda corriente que contiene agua líquida a través del intercambio de calor indirecto entre la segunda corriente que contiene agua líquida y al menos una de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512), otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformada (512), la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión (560), y otra corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión (560), y
50 comprendiendo la segunda corriente de gas intermedia vapor que tiene una presión de 130 kPa a 450 kPa; y
utilizar la segunda corriente de gas intermedia como fuente de calor en un motor de calor de ciclo de Rankine para generar energía, en donde el motor de calor de ciclo de Rankine tiene un fluido de trabajo opcionalmente seleccionado del grupo formado por propano, butano, pentano, etileno, propileno, bromuro de litio en agua y
55 mezclas de los mismos.

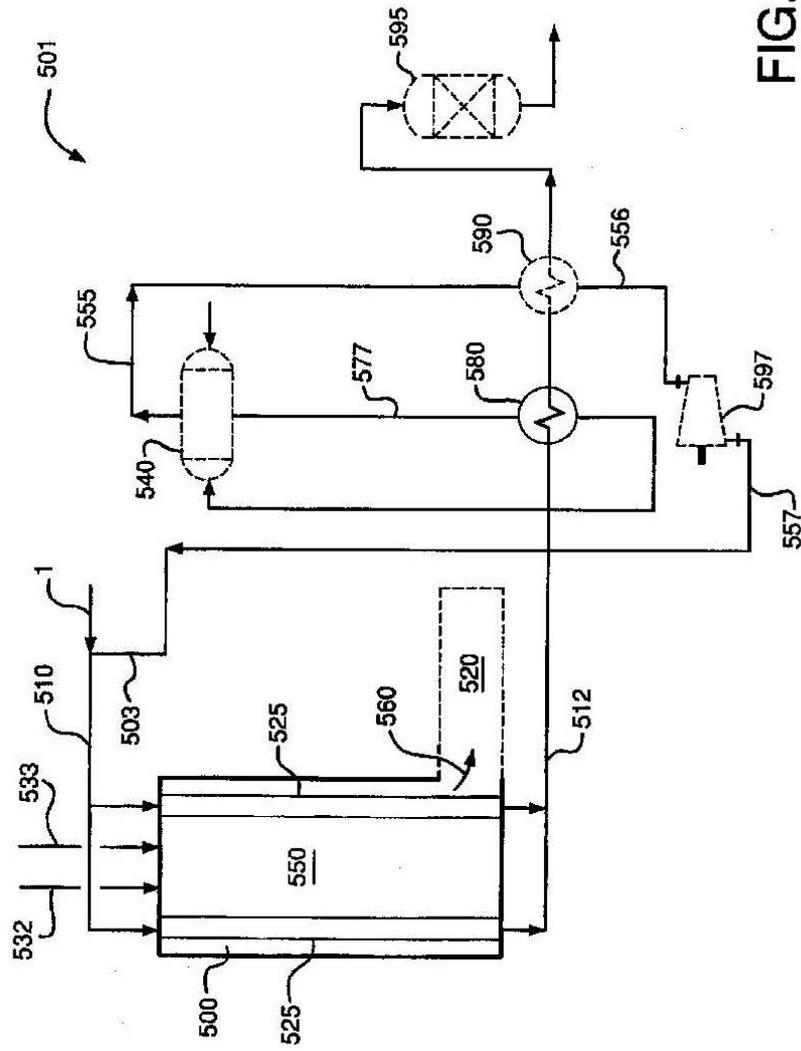


FIG. 1

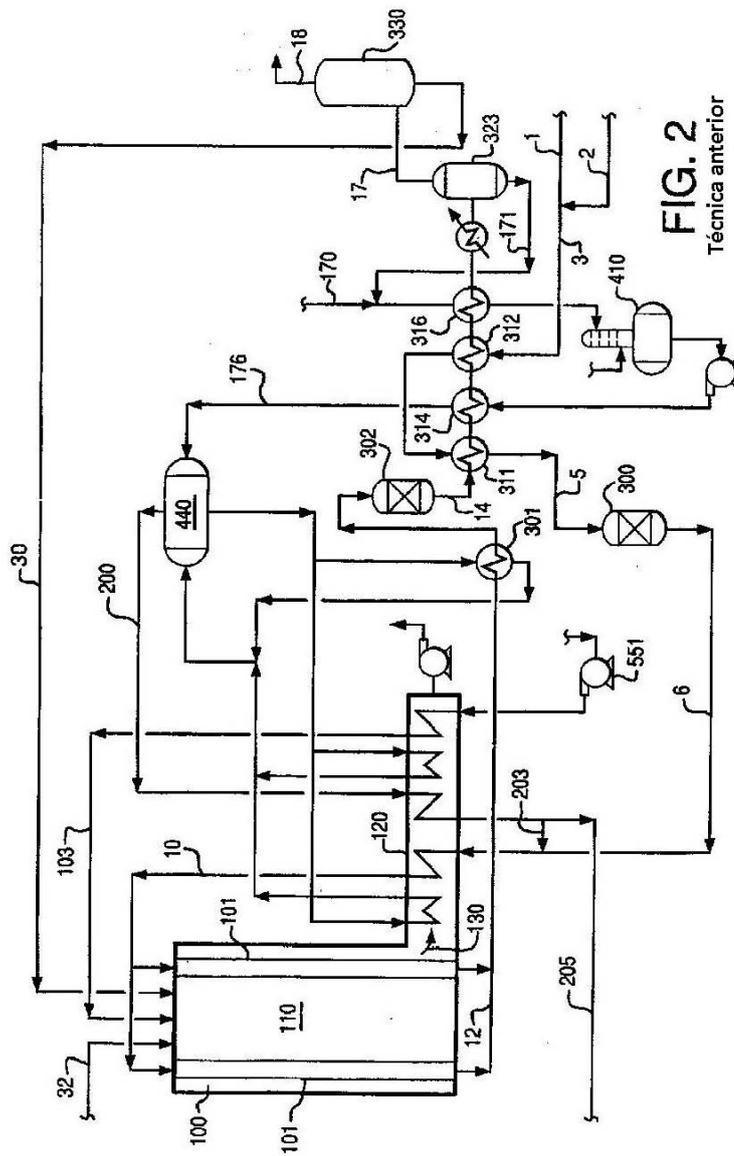


FIG. 2
Técnica anterior

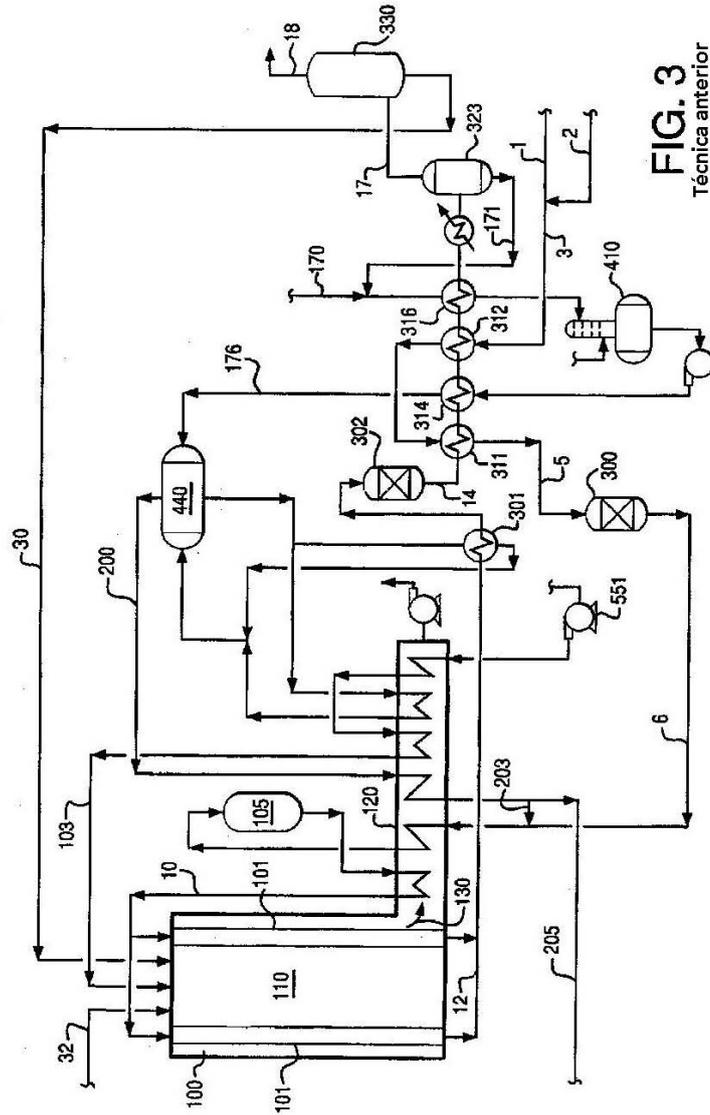


FIG. 3
Técnica anterior

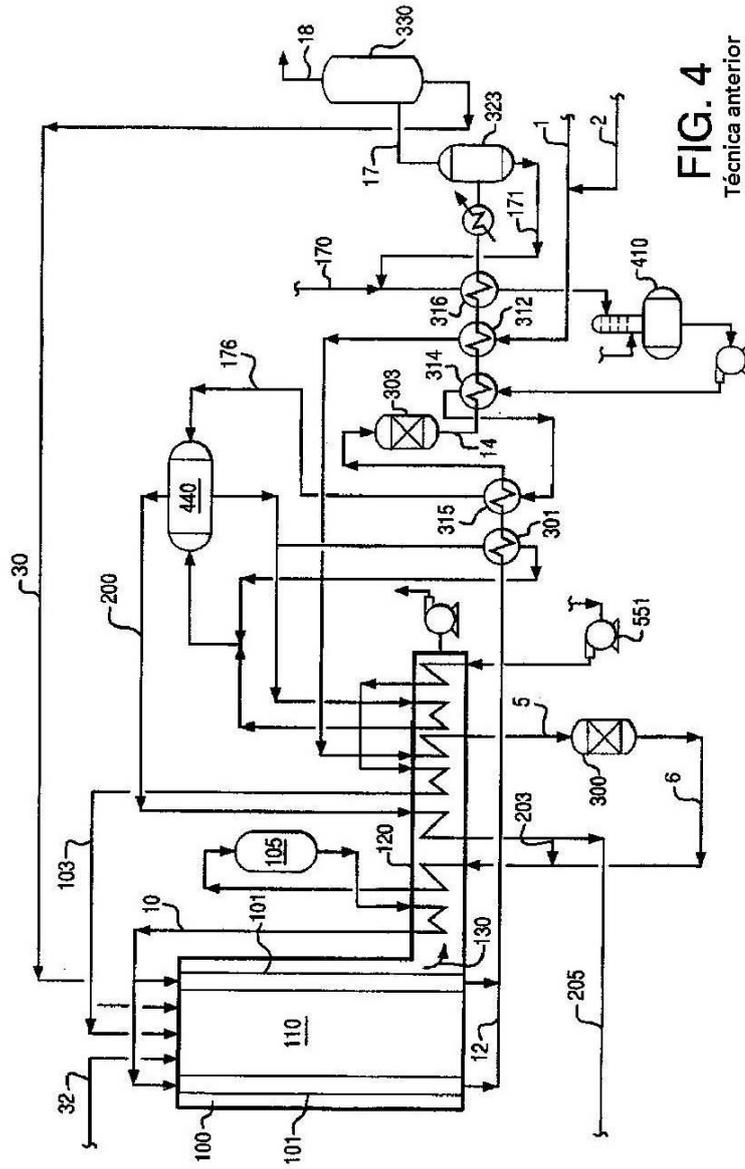


FIG. 4
Técnica anterior

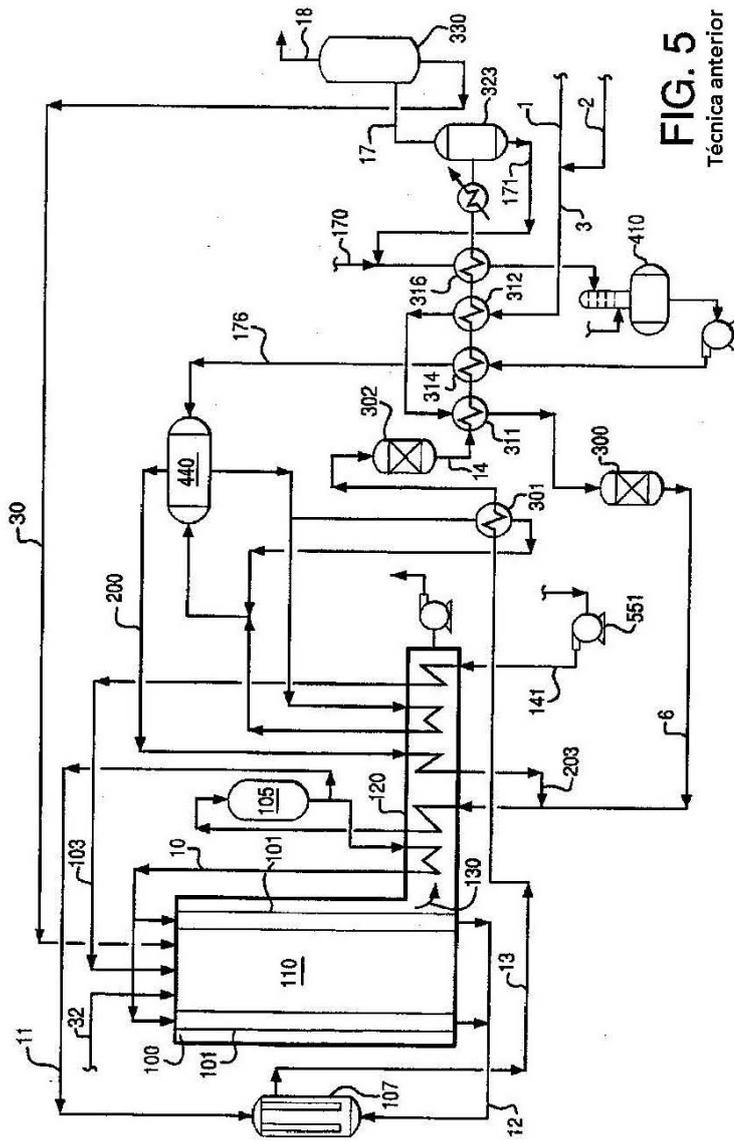


FIG. 5
Técnica anterior

