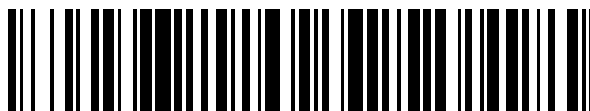


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 544**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

C01B 3/58 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2006 E 06001972 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 1690826**

54 Título: **Aparato para la producción de gas rico en hidrógeno**

30 Prioridad:

07.02.2005 US 52253
05.05.2005 US 122662

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2014

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 HAMILTON BOULEVARD
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US

72 Inventor/es:

HERB, BLAINE EDWARD;
WANG, SHOOU-I;
PENG, XIANG-DONG;
ROONEY, WILLIAM CARL;
FOGASH, KEVIN BOYLE y
YING, DAVID HON SING

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 496 544 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

Aparato para la producción de gas rico en hidrógeno

- 5 La presente invención se refiere a un aparato para evitar la sobre-reducción de un catalizador de conversión basado en óxido de hierro, limitando de esta manera el deterioro estructural del catalizador.

10 El gas hidrógeno puede obtenerse por la reacción catalítica de monóxido de carbono y vapor. Esta reacción es exotérmica y comúnmente se denomina reacción de conversión de gas de agua o reacción de conversión: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. La reacción se realiza haciendo pasar monóxido de carbono y agua a través de un lecho de un catalizador adecuado. El gas de alimentación que contiene monóxido de carbono y agua puede originarse de un reformador de metano con vapor (SMR), un reformador autotérmico (ATR), un reactor de oxidación parcial (POX), un reactor de oxidación parcial catalítica (CPO), un gasificador de carbón u otra materia prima sólida, u otro dispositivo adecuado conocido en la técnica.

15 Un catalizador de conversión de gas de agua convencional típico es un óxido de hierro promovido por óxido de cromo (CrO_2). La clase general de óxidos de hierro se denominará en este documento óxido de hierro. Este catalizador se denomina comúnmente catalizador de conversión de alta temperatura porque empieza a ser activo a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 315,56 °C a 376,67 °C (de 600 a 710 °F), mientras que otros catalizadores promotores de la reacción de conversión funcionan a temperaturas más bajas. La corriente de gas efluente que sale de una zona de reacción que contiene el catalizador de conversión de alta temperatura está a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 379,44 °C a 537,78 °C (de 715 a 1000 °F).

20 El catalizador de conversión basado en óxido de hierro promovido por óxido de cromo tiene un precio relativamente bajo, está fácilmente disponible y su resistencia es alta a las altas temperaturas que existen a la salida del lecho catalítico. Sin embargo, una grave desventaja es que la velocidad de reacción de los catalizadores de óxido de hierro a bajas temperaturas es comparativamente lenta. Por consiguiente, la temperatura de entrada de los reactantes debe ser como mínimo de aproximadamente 315,56 °C (600 °F).

25 Las limitaciones del catalizador HTS incluyen alta temperatura y sobre-reducción, dependiendo de la alimentación al reactor HTS, que es normalmente la corriente de gas de síntesis producido en una etapa de producción de hidrógeno/gas de síntesis. La etapa de producción de hidrógeno/gas de síntesis es donde la materia prima que contiene carbono se convierte en hidrógeno/gas de síntesis mediante un reactor SMR, ATR, POX, un reactor CPO, un gasificador de carbón u otra materia prima sólida, u otro dispositivo adecuado conocido en la técnica. La etapa de producción de hidrógeno/gas de síntesis generalmente funciona a una presión en el intervalo de 5 a 50 bar abs., y normalmente en el intervalo de 10 a 40 bar abs. La temperatura a la cual se efectúa la etapa de producción de hidrógeno/gas de síntesis normalmente estará en el intervalo de 700 a 1200 °C, particularmente de 750 a 1100 °C.

30 El aumento de temperatura a través del reactor de conversión generalmente es una limitación que influye en el consumo de vapor en los procesos de oxidación parcial (POX) y de producción de hidrógeno basados en gasificación. El contenido de CO en el gas de síntesis a partir de una unidad POX o una unidad de gasificación es alto, típicamente mayor del 40 % en volumen. La reacción de conversión de gas de agua se usa para convertir CO, en presencia de H_2O , en el producto deseado H_2 y el subproducto CO_2 , que se retira mediante un proceso de separación aguas abajo. Puesto que la reacción de conversión es exotérmica, la conversión de grandes cantidades de CO en el gas de síntesis a partir de una unidad POX o una unidad de gasificación libera una gran cantidad de calor, provocando un gran aumento de temperatura a través del reactor de conversión, lo que conduce a la desactivación del catalizador por sinterización.

35 Un método convencional para superar este aspecto relacionado con la temperatura en el proceso de obtención de hidrógeno basado en POX o gasificación es usar una serie de etapas de reactores de conversión adiabáticos, con un enfriamiento entre etapas, ya sea mediante intercambiadores de calor o por inactivación directa usando agua líquida (cf. Patentes de Estados Unidos N° 3.595.619 y 6.409.974). El requisito de vapor en la alimentación de conversión es relativamente alto (por ejemplo, una relación en volumen de vapor a gas seco de aproximadamente 2). El calor sensible del vapor en exceso es necesario para moderar el aumento de temperatura a través del reactor de conversión. Sin embargo, este uso en exceso de vapor reduce la eficacia térmica del proceso. Rao et al. (Solicitud PCT US2004/000926) sugiere una configuración y método para abordar el aspecto relacionado con la temperatura para los procesos de obtención de hidrógeno basados en POX y gasificación.

40 En contraste, el aumento de temperatura a través del reactor de conversión es pequeño en un proceso de producción de hidrógeno basado en un reformador catalítico con vapor debido al menor contenido de CO (por ejemplo, típicamente menor del 10 % en volumen) y el alto contenido de H_2 (por ejemplo, típicamente de aproximadamente el 50 % en volumen) en el gas de síntesis. Por consiguiente, el aumento de temperatura puede tolerarse mediante un reactor de conversión adiabático sencillo, de una sola etapa. En el proceso de reformado con vapor catalítico convencional, la relación de vapor a gas seco en una alimentación del reactor HTS típicamente es de aproximadamente 0,5, que es mucho menor que en los procesos basados en POX o gasificación (por ejemplo, relación en volumen de vapor a gas seco de aproximadamente 2). Para el reformado catalítico con vapor, la relación

de vapor a gas seco generalmente se ajusta mediante el límite de sobre-reducción del catalizador HTS, no por el aumento de temperatura a través del reactor de conversión.

El catalizador HTS se obtiene del proveedor como hematita (Fe_2O_3) y se reduce *in situ* al estado de magnetita activa (Fe_3O_4). Si el catalizador se reduce adicionalmente a wustita (FeO) o completamente a hierro metálico (Fe^0), su resistencia disminuirá hasta un punto donde comienza a perder su integridad física. Un problema adicional con la sobre-reducción es que tanto la wustita como el hierro metálico pueden catalizar la reacción de Fischer-Tropsch. Esto tiene dos efectos: en primer lugar, hay una disminución en la producción de hidrógeno y en segundo lugar hay un aumento en los subproductos indeseables, tanto parafinas como alcoholes superiores y aminas.

La clave para mantener el catalizador en el estado apropiado para la reacción de conversión de gas de agua, pero no la reacción de Fischer-Tropsch, es controlar el potencial de reducción/oxidación del gas de alimentación, de manera que el catalizador permanezca en el estado de magnetita y no en el estado de wustita o hierro metálico. El gas de alimentación que entra en el reactor de conversión de alta temperatura tiene cuatro constituyentes que influyen en este equilibrio, CO , CO_2 , H_2 y H_2O . El hidrógeno y el monóxido de carbono reducirán el hierro, mientras que el dióxido de carbono y el vapor lo oxidarán.

El control de las concentraciones relativas de CO , CO_2 , H_2 y H_2O es difícil para todas las fuentes de gas de alimentación al reactor de conversión. Por ejemplo, para el gas de alimentación desde un reformador catalítico con vapor, la medición es difícil, y la composición real depende de muchas variables tales como la temperatura y presión de reformador y la relación de hidrógeno a carbono a átomos de oxígeno en el gas de alimentación al reformador. Este último, a su vez, depende de la materia prima de hidrocarburo y de la relación de vapor a carbono al reformador. La relación de vapor a carbono (relación S/C) se define como la relación (global) de los moles de vapor a moles de átomos de carbono en los hidrocarburos en la alimentación o alimentaciones al reformador. Adicionalmente, es difícil saber cuáles son los límites para evitar realmente la sobre-reducción, puesto que el daño al catalizador (sobre-reducción) sucede antes que los síntomas (formación de subproducto y aumento de la caída de presión).

Históricamente, muchas plantas han funcionado en condiciones donde la sobre-reducción de los catalizadores de conversión de alta temperatura (HTS) no era una cuestión a tener en cuenta. Durante los años 70 y a principios de los 80, las plantas de hidrógeno y amoníaco funcionaban a relaciones de vapor a carbono (S/C) de 3,5 y superiores. En estas condiciones, el catalizador HTS permanecía en el estado apropiado y la sobre-reducción del catalizador no era una cuestión a tener en cuenta. Muchas de estas plantas necesitaban el vapor para la potencia de la caldera en el sistema de retirada de gas. A medida que se diseñaban más plantas de hidrógeno basadas en PSA y se desarrollaban y se introducían en el mercado más procesos de retirada de gas ácido eficaces para las plantas de amoníaco, se reducía la necesidad de un calor de menor nivel y los operarios empezaban a reducir la relación S/C al reformador por razones económicas. A medida que disminuía la relación S/C, los fabricantes de catalizadores y operarios lucharon por definir el intervalo operativo aceptable de la relación S/C para la conversión a alta temperatura.

La relación molar de monóxido de carbono a dióxido de carbono y la proporción de vapor en la alimentación al reactor de HTS dependerán de las condiciones empleadas en la etapa de producción de hidrógeno/gas de síntesis. En el caso del reformado catalítico con vapor, el aumento de la temperatura de salida del reformador, el aumento de la presión y/o la disminución de la relación de vapor a carbono en la materia prima (relación de vapor a carbono) en la alimentación al reformador, tienden todos a aumentar el riesgo de sobre-reducción del catalizador de conversión en la etapa posterior del reactor de conversión.

Generalmente, para minimizar el riesgo de sobre-reducción del catalizador de conversión en una etapa de conversión a alta temperatura posterior empleando un catalizador de óxido de hierro, generalmente ha sido necesario emplear una mezcla de gas que contenía una cantidad sustancial de vapor (de manera que la relación molar de vapor a gas seco sea mayor de aproximadamente 0,5 o mayor de 0,6) y/o emplear condiciones de producción de hidrógeno/gas de síntesis tales que la relación molar de monóxido de carbono a dióxido de carbono en la corriente de gas esté limitada a no más de aproximadamente 1,9 o no más de 1,8 o no más de 1,7.

Cuando el proceso de producción de hidrógeno/gas de síntesis implica reformado catalítico con vapor, es posible trabajar con un exceso de vapor suficiente, de manera que se eviten tales problemas. Sin embargo, la generación de tal exceso de vapor no es energéticamente eficiente y, en interés de la economía, es deseable hacer funcionar los procesos de reformado con vapor a relaciones de vapor a carbono bajas. De hecho, la búsqueda para mejorar la economía global del reformador catalítico con vapor produjo H_2 que ya había conducido la relación de vapor a carbono por debajo del punto donde el gas de síntesis producido por el reformador catalítico con vapor es capaz de mantener el catalizador HTS en el estado de oxidación apropiado. En general, el límite de la relación de vapor a carbono a un reformador catalítico con vapor por debajo del cual un catalizador HTS en el reactor de conversión se sobre-reducirá por el gas de síntesis del reformador catalítico con vapor es de aproximadamente 2,8. Hoy en día, los diseños de reformador catalítico con vapor pueden desarrollarse para relaciones de vapor a carbono de 2,5 y menores, de manera que el reactor de conversión HTS tradicional no puede usarse más sin dañar el catalizador.

Es posible ajustar la composición en el reactor HTS haciendo funcionar el reformador catalítico con vapor a una relación de vapor a carbono baja (es decir S/C = 2,5) y después añadiendo vapor al gas de síntesis del reformador catalítico con vapor inmediatamente aguas arriba del reactor HTS para ajustar la composición de entrada del HTS para evitar la sobre-reducción del catalizador HTS. Desafortunadamente, los beneficios económicos que se consiguieron reduciendo la relación de vapor a carbono en el proceso del reformador catalítico con vapor se cancelan esencialmente debido a la penalización de eficiencia asociada con el vapor añadido que se inyecta aguas arriba del reactor HTS. La relación global de vapor a carbono (incluyendo el vapor al reformador catalítico con vapor más la inyección de vapor añadido al reactor HTS) requerida proteger el catalizador HTS de la sobre-reducción es de aproximadamente 2,8.

Como alternativa, puede usarse un catalizador diferente que no se vea dañado por la corriente más reducida de un reformador catalítico con vapor que funciona con una relación de vapor a carbono menor de 2,8.

La presente invención resuelve el problema de sobre-reducción de catalizador de conversión basado en óxido de hierro.

Las divulgaciones relacionadas incluyen las Patentes de Estados Unidos N° 3.595.619, 4.152.407, 4.341.737, 4.861.745, 4.423.022, 5.030.440 y 6.500.403 y la Solicitud PCT US2004/000926.

En la referencia Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; "Hydrogen", Vol. A13, 1989, páginas 297-441 y en Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, N° 1, pág. 17 a 22, 1997, se divulga un reformador catalítico con vapor en combinación con un reactor convertidor de gas de agua de alta temperatura.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a un aparato de acuerdo con la reivindicación 1.

La técnica anterior falla a la hora de enseñar un método que incluya la producción de gas de síntesis en un reformador catalítico con vapor acoplado con la adición de una corriente oxidativa a la corriente de alimentación que comprende gas de síntesis a un reactor de conversión, en el que la corriente oxidativa procede de al menos una de una corriente lateral del reactor de conversión, una corriente de producto del reactor de conversión después del enfriamiento en un cambiador de calor, una corriente lateral o una corriente de producto de otro reactor de conversión, corrientes de CO₂ puro o enriquecido de las unidades de separación de CO₂, una corriente efluente del reactor de combustión, una corriente efluente del reactor de oxidación selectiva, corrientes de gas de purga de adsorción con presión oscilante de hidrógeno, una corriente de gas de alimentación de adsorción con presión oscilante de hidrógeno y otras corrientes ricas en CO₂ desde la planta de hidrógeno, una refinera, una planta química u otro proceso cercano para evitar la sobre-reducción del catalizador de conversión basado en óxido de hierro, limitando de esta manera el deterioro estructural del catalizador.

La técnica anterior falla a la hora de enseñar un método que incluya múltiples regiones de catalizador de conversión donde una corriente de alimentación gaseosa derivada de un reformador catalítico con vapor se introduce en una región de catalizador de conversión aguas abajo y una corriente oxidativa que comprende al menos uno de H₂O y CO₂ y una corriente de alimentación gaseosa que comprende CO y opcionalmente H₂O se introduce en una región de catalizador de conversión aguas arriba.

La técnica anterior falla a la hora de enseñar un aparato que comprenda un reformador catalítico con vapor en combinación con múltiples regiones de catalizador de conversión donde el efluente del reformador catalítico con vapor proporciona corrientes de alimentación gaseosas a cada una de las múltiples regiones de catalizador de conversión.

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

Haciendo referencia a los dibujos, se ilustran disposiciones de aplicación típicas que relacionan la presente invención con una reacción de conversión. Los números de referencia similares se refieren a elementos similares en las diversas vistas.

La Figura 1 (no de acuerdo con la invención) es un esquema con un reformador catalítico con vapor y una región de catalizador de conversión. Las corrientes de alimentación y oxidativa se mezclan.

La Figura 2 (no de acuerdo con la invención) es un esquema con un reformador catalítico con vapor y una región de catalizador de conversión donde las corrientes de alimentación oxidativa se introducen por separado a la región de catalizador de conversión.

La Figura 3 (no de acuerdo con la invención) es un esquema con una región de catalizador de conversión donde una corriente lateral del reactor de conversión forma una corriente oxidativa.

La Figura 4 es un esquema de una realización de la presente invención con una región de catalizador de conversión de alta temperatura y una región de catalizador de conversión de temperatura baja o media donde el efluente de la región de catalizador de conversión de baja o media temperatura forma una corriente oxidativa

para la región de catalizador de conversión de alta temperatura.

La Figura 5 es un esquema de una realización de la presente invención con dos regiones de catalizadores de conversión y corrientes de alimentación y oxidativa premezcladas a la región aguas arriba y opcionalmente corrientes de alimentación y oxidativa premezcladas a la región aguas abajo.

5 La Figura 6 es un esquema de una realización de la presente invención con tres regiones de catalizador de conversión.

La Figura 7 es un esquema de una realización de la presente invención con cinco regiones de catalizador de conversión.

10 La Figura 8 es un esquema de una realización de la presente invención con una región de catalizador de conversión y una región de catalizador de oxidación selectiva.

La Figura 9 es un esquema de una realización de la presente invención con enfriamiento entre regiones.

La Figura 10 es un esquema de una realización de la presente invención con enfriamiento de una corriente de alimentación y una corriente oxidativa combinadas aguas abajo.

15 La Figura 11 es un esquema de una realización de la presente invención con inyección de agua entre las regiones catalíticas.

Descripción detallada de la invención

20 En general, la temperatura de entrada del gas de alimentación para una reacción de conversión de alta temperatura está en el intervalo de 288 a 399 °C (de 550 a 750 °F) y típicamente se usa un catalizador basado en óxido de hierro. Para una reacción de conversión de temperatura media, la temperatura de entrada del gas de alimentación generalmente es de aproximadamente 204 a 316 °C (de 400 a 600 °F) y para la reacción de conversión a baja temperatura, la temperatura de entrada del gas de alimentación generalmente es de aproximadamente 177 a 232 °C (de 350 a 450 °F). Tanto para la conversión a temperatura media como la conversión a baja temperatura, típicamente se usa un catalizador basado en cobre. Un catalizador de conversión es un catalizador que interviene en la reacción de conversión de gas de agua.

Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se proporciona un reactor de conversión que tiene una primera región de catalizador de conversión 1 que contiene un catalizador de conversión de alta temperatura. El catalizador de conversión puede ser un catalizador de conversión de F_2O_3 promovido por CrO_2 . Una primera corriente gaseosa 11, que comprende gas de síntesis de un reformador catalítico con vapor 81 se introduce a la primera región de catalizador de conversión 1. El reformador catalítico con vapor 81 puede funcionar con una relación de vapor a carbono de 1,7 a 2,8 o de 2,2 a 2,7. Como resultado de hacer funcionar el reformador dentro de estas relaciones de vapor a carbono, la relación CO/CO_2 puede ser mayor de 1,61 o mayor de 1,75 o mayor de 1,9. Una primera corriente oxidativa 21 que comprende CO_2 se mezcla con la primera corriente gaseosa 11 antes de introducirla en la primera región de catalizador de conversión 1. La relación molar de la primera corriente oxidativa 21 a la primera corriente gaseosa 11 puede ser de 0,0001 a 0,8, o puede ser de 0,0005 a 0,2 o puede ser de 0,0005 a 0,1. Las fuentes de corriente oxidativa pueden incluir el efluente de un segundo reactor de conversión, corrientes de CO_2 enriquecidas de las unidades de separación de CO_2 , corrientes efluentes de un proceso de combustión, corrientes efluentes del reactor de oxidación selectiva, corrientes de gas de purga de adsorción con presión oscilante de hidrógeno, corrientes de gas de alimentación de adsorción con presión oscilante de hidrógeno y otras corrientes ricas en CO_2 de la planta de hidrógeno, una refinera, una planta química u otro proceso cercano.

45 Se define una corriente reductora como una corriente con una composición que reducirá el catalizador de conversión de su estado funcional a un estado de oxidación inferior.

Una corriente oxidativa se define como una corriente que puede combinarse con una corriente reductora para dar como resultado una corriente que no reducirá el catalizador de conversión de su estado funcional a un estado de oxidación inferior.

50 Como se define en este documento, una corriente de CO_2 enriquecida puede incluir una corriente de CO_2 puro. Una corriente rica en CO_2 puede incluir una corriente de CO_2 puro.

Una corriente efluente es cualquier corriente saliente. Las corrientes laterales y las corrientes de producto final son ambas corrientes efluentes.

Un proceso cercano se define como proceso que puede estar conectado por tuberías.

60 El reformado catalítico con vapor, denominado también reformado de metano con vapor (SMR) o reformado con vapor, se define como cualquier proceso usado para convertir alimentaciones de hidrocarburo en gas de síntesis por reacción con vapor sobre un catalizador. El gas de síntesis, comúnmente denominado *syngas*, es una mezcla que comprende hidrógeno y monóxido de carbono.

65 Un reformador catalítico con vapor, denominado también reformador de metano con vapor, se define como cualquier aparato usado para convertir alimentaciones de hidrocarburo en gas de síntesis por reacción con vapor sobre un catalizador.

Un proceso de combustión se define como cualquier proceso, tal como un proceso en horno, que hace reaccionar un combustible carbónico y un oxidante para producir CO₂ y otros gases.

- 5 Un reactor de oxidación selectiva se define como un dispositivo que tiene un catalizador, tal como el catalizador Selectoxo™ comercializado por Engelhard Corporation, para la oxidación selectiva de CO en H₂ para producir CO₂ y otros gases.

10 En la realización (no de acuerdo con la invención) mostrada en la Figura 1, la primera corriente gaseosa **11** y la primera corriente selectiva **21** se introducen indirectamente, es decir, después de la mezcla. En una realización alternativa (no de acuerdo con la invención), mostrada en la Figura 2, la primera corriente oxidativa **21** puede introducirse directamente en la primera región de catalizador de conversión **1** separada de la primera corriente gaseosa **11**. La introducción de una corriente directamente en una región de catalizador de conversión significa que la corriente no se mezcla con otra corriente antes de su introducción como en la Figura 2. Introducir una corriente
15 indirectamente en una región de catalizador de conversión significa que la corriente se mezcla con otra corriente antes de su introducción como en la Figura 1. Puede incluirse un dispositivo de mezcla separado (no mostrado) para efectuar la mezcla de las corrientes. En la Figura 2, la primera corriente gaseosa **11**, que comprende gas de síntesis de un reformador catalítico con vapor **81**, se introduce en la primera región de catalizador de conversión **1** por separado de la primera corriente oxidativa **21**. El reformador catalítico con vapor **81** puede hacerse funcionar con una relación de vapor a carbono de 1,7 a 2,8 o de 2,2 a 2,7.
20

En la primera región de catalizador de conversión **1** de las Figuras 1 y 2, se hacen reaccionar CO y H₂O en presencia del catalizador de conversión para producir H₂ y CO₂ adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la primera región **31**. La corriente de producto de la primera región **31** se retira del reactor de conversión como corriente de producto **41**.
25

Como alternativa, una corriente oxidativa **21** puede proceder de la corriente de producto final del reactor de conversión después de, por ejemplo, enfriarla en un cambiador de calor, o de corrientes efluentes intermedias. La corriente efluente intermedia puede ser cualquier corriente lateral y puede tomarse del extremo de una región catalítica **1** o del interior de la región catalítica **1** en una realización (no de acuerdo con la invención) como se representa en la Figura 3 mediante la corriente **51**. Una corriente lateral se define como una corriente extraída de cualquier región catalítica que se haya visto afectada por la reacción de conversión, pero que no incluye la corriente de producto final **41** del reactor de conversión. Una corriente lateral puede proceder de cualquier localización aguas abajo de una corriente de alimentación gaseosa **11** con la condición de que se hayan producido H₂ y CO₂ adicionales en comparación con la corriente de alimentación, haciéndola de esta manera más oxidativa que la corriente de alimentación gaseosa. La corriente lateral puede inyectarse sin modificar o después del enfriamiento en un cambiador de calor (no mostrado). En la Figura 3, la corriente gaseosa **11** comprende gas de síntesis de un reformador catalítico con vapor **81**. El reformador catalítico con vapor **81** puede funcionar con una relación de vapor a carbono 1,7 a 2,8 o de 2,2 a 2,7.
30
35
40

La Figura 4 muestra una realización de la invención. Se proporciona una región de catalizador de conversión de alta temperatura **1**. Una primera corriente gaseosa **11** que comprende gas de síntesis de un reformador catalítico con vapor **81** se introduce en la primera región de catalizador de conversión **1**. El catalizador catalítico con vapor **81** puede funcionar con una relación de vapor a carbono de 1,7 a 2,8 o de 2,2 a 2,7. Una primera corriente oxidativa **21** que comprende CO₂ se mezcla con la primera corriente gaseosa **11** antes de introducirla en la primera región de catalizador de conversión **1**. La primera corriente gaseosa **11** y la primera corriente oxidativa **21** se introducen indirectamente, es decir, después de la mezcla en esta figura. Como alternativa, la primera corriente oxidativa **21** puede introducirse directamente a la primera región de catalizador de conversión **1** separada de la primera corriente gaseosa **11**. En esta realización, la primera corriente oxidativa procede del efluente de un segundo reactor de conversión, donde el segundo reactor de conversión puede ser un reactor de conversión a baja temperatura o a temperatura media. Una segunda corriente gaseosa **12** que comprende CO y opcionalmente H₂O se introduce en una segunda región de catalizador de conversión **2** donde se forma CO₂ adicional, formando de esta manera una corriente de producto de la segunda región de catalizador de conversión **32**, que se usa como la primera corriente oxidativa **21**. La primera corriente gaseosa **11** y la segunda corriente gaseosa **12** pueden ser de la misma fuente, es decir, del reformador catalítico con vapor **81**, pero esto no es imprescindible. Por ejemplo, la segunda corriente gaseosa **12** puede ser de un ATR, un POX o un gasificador. La primera corriente oxidativa **21** puede proceder en su totalidad o en parte de la corriente de producto de la segunda región de catalizador de conversión **32**. En la primera región de catalizador de conversión **1**, el CO y el H₂O se hacen reaccionar en presencia del catalizador de conversión para producir H₂ y CO₂ adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la primera región **31**. La corriente de producto de la primera región **31** se retira del reactor de conversión como corriente de producto **41**.
45
50
55
60

Haciendo referencia ahora a la Figura 5, que ilustra otra realización de la presente invención, se proporciona un reactor de conversión que tiene una primera región de catalizador de conversión **1** y una segunda región de catalizador de conversión **2**. En esta realización, la primera región de catalizador de conversión **1** y la segunda región de catalizador de conversión **2** pueden contener ambas catalizador de conversión de alta temperatura. El
65

catalizador de conversión puede ser un catalizador de conversión de Fe_2O_3 promovido por CrO_2 . Una primera corriente gaseosa **11**, que comprende gas de síntesis de un reformador catalítico con vapor **81** se introduce en la primera región de catalizador de conversión **1**. El catalizador catalítico con vapor **81** puede funcionar con una relación de vapor a carbono de 1,7 a 2,8 o de 2,2 a 2,7. Una primera corriente oxidativa **21** que comprende CO_2 se mezcla con la primera corriente gaseosa **11** antes de introducirla a la primera región de catalizador de conversión **1**. La primera corriente gaseosa **11** y la primera corriente oxidativa **21** se introducen indirectamente, es decir, después de la mezcla en esta figura. Como alternativa, la primera corriente oxidativa **21** puede introducirse directamente a la primera región de catalizador de conversión **1** por separado de la primera corriente gaseosa **11**. La reacción molar de la primera corriente oxidativa **21** a la primera corriente gaseosa **11** puede ser de 0,0001 a 0,8 y puede ser de 0,0005 a 0,2.

En esta realización mostrada en la Figura 5, la primera corriente oxidativa procede del efluente de la segunda región de conversión **2**. Una segunda corriente gaseosa **12**, que comprende CO y opcionalmente H_2O , H_2 y CO_2 se introduce en la segunda región de catalizador de conversión **2**. La primera corriente gaseosa **11** y la segunda corriente gaseosa **12** pueden ser de la misma fuente, es decir, del reformador catalítico con vapor **81**, pero esto no es imprescindible. Una segunda corriente oxidativa **22**, que comprende al menos uno de H_2O (vapor) y dióxido de carbono, se mezcla con la segunda corriente gaseosa **12** antes de introducirla en la segunda región de catalizador de conversión **2**, es decir, las corrientes **22** y **12** se introducen indirectamente. Como alternativa, la segunda corriente oxidativa **22** puede introducirse directamente en la segunda región de catalizador de conversión **2** por separado de la segunda corriente gaseosa **12**.

En la segunda región de catalizador de conversión **2**, se hacen reaccionar CO y H_2O en presencia del catalizador de conversión para producir H_2 y CO_2 adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la segunda región de catalizador de conversión **32**, que se usa como la primera corriente oxidativa **21**. La primera corriente oxidativa **21** puede proceder, en todo o en parte, de la corriente de producto de la segunda región de catalizador de conversión **32**. La primera corriente gaseosa **11** y la primera corriente oxidativa **21** pueden introducirse directamente como se muestra en la Figura 1 o indirectamente. En la primera región de catalizador de conversión **1**, se hacen reaccionar CO y H_2O en presencia del catalizador de conversión para producir H_2 y CO_2 adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la primera región **31**. En esta ilustración, la corriente de producto de la primera región **31** se retira del reactor de conversión como corriente de producto **41**.

Opcionalmente, la corriente oxidante complementaria **25** puede mezclarse con la primera corriente gaseosa **11** antes de su introducción en la primera región de catalizador de conversión **1**. Opcionalmente (no mostrado), la corriente oxidante complementaria **25** puede añadirse a la primera región de catalizador de conversión **1**, por separado de la primera corriente gaseosa **11**.

Para sistemas con múltiples regiones catalíticas, las regiones catalíticas pueden proporcionarse en el mismo recipiente que el representado en la Figura 5 o en recipientes separados como se representa en la Figura 4.

La presente invención puede extenderse a tres o más regiones del catalizador de conversión. La Figura 6 ilustra una realización de la presente invención que tiene tres regiones de catalizador de conversión. La realización de la Figura 6 tiene una tercera región de catalizador de conversión **3**. Una tercera corriente gaseosa **13** que comprende CO y opcionalmente H_2O , y una corriente oxidativa opcional **23** se introducen en la tercera región de catalizador de conversión **3**, se hacen reaccionar CO y H_2O en la tercera región catalítica **3** para producir H_2 y CO_2 adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la tercera región **33** que se extrae de la tercera región de catalizador de conversión **3** que se usa como la segunda corriente oxidativa **22**. La segunda corriente oxidativa **22** puede proceder en todo o en parte de la corriente de producto de la tercera región de catalizador de conversión **33**. La segunda corriente gaseosa **12** y la segunda corriente oxidativa **22** pueden introducirse directa o indirectamente en la segunda región de catalizador de conversión **2**, se hacen reaccionar CO y H_2O en presencia del catalizador de conversión para producir H_2 y CO_2 adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la segunda región **32**, que se usa como la primera corriente oxidativa **21**. La primera corriente oxidativa **21** puede proceder en todo o en parte de la corriente de producto de la segunda región de catalizador de conversión **32**. La primera corriente gaseosa **11** y la primera corriente oxidativa **21** pueden introducirse directa o indirectamente. En la primera región de catalizador de conversión **1**, se hacen reaccionar CO y H_2O en presencia del catalizador de conversión para producir H_2 y CO_2 adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la primera región **31**. La corriente de producto de la primera región **31** se retira del reactor de conversión como corriente de producto **41**. La primera corriente gaseosa **11** que comprende gas de síntesis del reformador catalítico con vapor **81** se introduce en la primera región de catalizador de conversión **1**. El reformador catalítico con vapor **81** puede funcionar con una relación de vapor a carbono de 1,7 a 2,8 o de 2,2 a 2,7. La primera corriente gaseosa **11**, la segunda corriente gaseosa **12** y la tercera corriente gaseosa **13** pueden ser de la misma fuente, es decir, del reformador catalítico con vapor **81**, aunque esto no es imprescindible.

Pueden añadirse más regiones catalíticas y las regiones pueden hacerse cada vez más pequeñas, como se representa en la Figura 7 donde, en el límite, hay una introducción continua de corrientes de alimentación gaseosa a lo largo de la longitud del reactor de conversión. Aunque las regiones catalíticas se representan como separadas espacialmente y distintas, pueden ser adyacentes, sin espacio entre ellas. La existencia de más de una región

catalítica se establece por la existencia de al menos una corriente de alimentación gaseosa aguas abajo.

La Figura 8 muestra otra realización de la invención. Se proporciona una región de catalizador de conversión de alta temperatura **1**. Una primera corriente gaseosa **11** que comprende gas de síntesis del reformador catalítico con vapor **81** se introduce en la primera región de catalizador de conversión **1**. El reformador catalítico con vapor **81** puede funcionar con una relación de vapor a carbono de 1,7 a 2,8 o de 2,2 a 2,7. Una primera corriente oxidativa **21** que comprende CO₂ se mezcla con la primera corriente gaseosa **11** antes de introducirla a la primera región de catalizador de conversión **1**. En esta figura, se muestra que la primera corriente gaseosa **11** y la primera corriente oxidativa **21** se introducen indirectamente, es decir, después de la mezcla, pero las corrientes pueden introducirse directamente. En esta realización, la primera corriente oxidativa procede del efluente de un reactor de oxidación selectiva. Una segunda corriente gaseosa **19** que comprende CO y una segunda corriente oxidativa **29** que comprende O₂ se introducen en una región de catalizador de oxidación selectiva **9** donde se forma CO₂ adicional, formando de esta manera una corriente efluente del reactor de oxidación selectiva **39**, que se usa como la primera corriente oxidativa **21**. En la primera región de catalizador de conversión **1**, se hacen reaccionar CO y H₂O en presencia del catalizador de conversión para producir H₂ y CO₂ adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la primera región **31**. La corriente de producto de la primera región **31** se retira del reactor de conversión como corriente de producto **41**.

Los catalizadores de conversión de alta temperatura que pueden emplearse incluyen las composiciones de óxido de hierro/cromia normalmente empleadas para la reacción de conversión y pueden contener una pequeña proporción de cobre. Un ejemplo de un catalizador de conversión de alta temperatura adecuado se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.656.566. Los catalizadores adecuados pueden tener un contenido de óxido de hierro (expresado como Fe₂O₃) del 60 al 95 % en peso. La relación atómica de hierro a cromo en el precursor puede estar en el intervalo de 6 a 20 o de 8 a 12. El precursor puede contener óxidos de otros metales, por ejemplo aluminio, manganeso o, como se ha mencionado anteriormente, cobre. Los precursores pueden tener una relación atómica de hierro a cobre de 10:1 a 100:1. Tales óxidos adicionales pueden introducirse por coprecipitación de compuestos metálicos adecuados que se descomponen tras el calentamiento a los óxidos con los compuestos de hierro y cromo. Como alternativa o adicionalmente, tales óxidos adicionales pueden incorporarse efectuando la precipitación de los compuestos de hierro y cromo en presencia de los óxidos o compuestos adicionales deseados, que se descomponen a los óxidos tras el calentamiento. Como alternativa, tales óxidos o compuestos que se descomponen a los mismos tras el calentamiento pueden añadirse a los compuestos de hierro y cromo precipitados antes de la calcinación y conformándolos en los gránulos deseados. Como alternativa, los compuestos de hierro y cromo precipitados antes o después de la calcinación y que forman los gránulos conformados, pueden impregnarse con una solución de compuestos que se descomponen tras el calentamiento a los óxidos adicionales deseados.

El catalizador puede estar en forma de un lecho de relleno aleatorio de gránulos del soporte, que puede ser una espuma macroporosa, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.810.685, o monolítica, por ejemplo una espuma de panal de abejas o macroporosa como se ha mencionado anteriormente, a la que se ha aplicado el material catalítico, por ejemplo por impregnación o revestimiento.

Si, como es habitual, la reacción de conversión a alta temperatura sobre el catalizador que contiene hierro se efectúa adiabáticamente, la temperatura y el contenido de monóxido de carbono del gas que sale de la reacción de conversión de alta temperatura dependerán de la composición del gas de entrada al convertidor y cómo de cerca se ha aproximado al equilibrio de conversión. Sin embargo, el contenido de monóxido de carbono del gas que sale de la reacción de conversión a alta temperatura típicamente está en el intervalo del 2-5 % en volumen (en una base seca) y la temperatura de salida generalmente estará en el intervalo de 350-500 °C. Si se desea, en combinación con cualquiera de las realizaciones, el gas convertido puede enfriarse y someterse a una conversión a baja temperatura, por ejemplo a una temperatura de salida en el intervalo de 200-280 °C, usando catalizadores de conversión de baja temperatura convencionales. La combinación de conversión de alta temperatura seguida de conversión de baja temperatura es bien conocida en la técnica.

Adicionalmente, la presente invención puede incluir esquemas de enfriamiento en combinación con cualquiera de las realizaciones analizadas en las Figuras 4-8. La Figura 9 muestra un cambiador de calor externo **61** para el enfriamiento entre etapas. En esta ilustración, las corrientes **11**, **21** y **25** se mezclan antes del enfriamiento contra la corriente de enfriamiento **62** en el cambiador de calor **61** antes de introducirlas en la primera región de catalizador de conversión **1**. La corriente de enfriamiento **62** puede ser cualquier corriente de enfriamiento adecuada con una temperatura menor que la corriente combinada de **11**, **21** y **25**. La corriente **62** puede ser también una y la misma que las corrientes **11** o **12**, es decir, un economizador. Las corrientes **11** y **25** podrían introducirse, como alternativa, aguas abajo del enfriador entre etapas, de manera que la corriente **21** sea la única corriente que pasa a través del cambiador de calor **61**. No es imprescindible que el cambiador de calor **61** sea externo respecto al recipiente del catalizador de conversión, como se muestra en la Figura 9, sino que puede estar dentro de la unidad como en el cambiador de calor interno. La segunda corriente gaseosa **12** y la segunda corriente oxidativa **22** pueden introducirse indirectamente en la segunda región catalítica **2**, como se muestra en la figura, o directamente. En la segunda región de catalizador de conversión **2**, se hacen reaccionar CO y H₂O en presencia del catalizador de conversión para producir H₂ y CO₂ adicionales, formando de esta manera una corriente producto de la segunda región **32**, que se usa como la primera corriente oxidativa **21**. En la primera región de catalizador de conversión **1**, se

hacen reaccionar CO y H₂O en presencia del catalizador de conversión para producir H₂ y CO₂ adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la primera región **31**. La corriente de producto de la primera región **31** se retira del reactor de conversión como corriente de producto **41**.

- 5 Puede proporcionarse también enfriamiento a las corrientes gaseosas que comprenden CO y opcionalmente H₂O, H₂ y CO₂ y corrientes oxidativas introducidas aguas abajo, sin enfriar las corrientes de la región catalítica intermedia, como se muestra en la Figura 10. En la Figura 10, la corriente gaseosa **11** del reformador catalítico con vapor **81** y la corriente oxidativa **25** se combinan y después se enfrían contra la corriente de enfriamiento **62** en el cambiador de calor **61**. Como alternativa, solo puede enfriarse una de las corrientes **11** y **25**. La segunda corriente gaseosa **12** y la
- 10 segunda corriente oxidativa **22** pueden introducirse indirectamente en la segunda región catalítica **2**, como se muestra en la figura, o directamente. En la segunda región de catalizador de conversión **2**, se hacen reaccionar CO y H₂O en presencia del catalizador de conversión para producir H₂ y CO₂ adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la segunda región **32**, que se usa como la primera corriente oxidativa **21**. En la primera
- 15 región de catalizador de conversión **1**, se hacen reaccionar CO y H₂O en presencia del catalizador de conversión para producir H₂ y CO₂ adicionales, formando de esta manera una corriente de producto de la primera región **31**. La corriente de producto de la primera región **31** se retira del reactor de conversión como corriente de producto **41**.

El enfriamiento puede efectuarse por pulverización de agua entre la primera y segunda regiones del catalizador de conversión. La Figura 11 muestra una corriente que contiene agua **71** introducida entre la primera región del catalizador de conversión **1** y la segunda región del catalizador de conversión **2**.

Ejemplos

25 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Los ejemplos se han obtenido mediante una simulación por ordenador, una metodología aceptada en la técnica. La simulación considera un reformador catalítico con vapor y un reactor de conversión en combinación.

En general, se usa la relación CO/CO₂ en estos ejemplos para el criterio primario para la sobre-reducción. Con el fin de ejemplo, una relación de CO/CO₂ menor de o igual a 1,61 se considerará aceptable para evitar la sobre-reducción del catalizador. Puesto que la inyección de vapor no afecta a la relación CO/CO₂, este criterio no es pertinente para la inyección de vapor. El criterio secundario usado, cuando no se satisface la condición primaria, es que la relación de vapor a gas seco sea igual a o mayor de 0,6. Cuando se satisface el criterio principal, el criterio secundario se considera irrelevante.

35 Ejemplo 1 - caso base

(no de acuerdo con la invención)

40 El caso base tiene una región catalítica, similar a la Figura 1, pero sin la corriente oxidativa **21**. El caso base sirve como una base para comparar la mejora de la eficacia y la sobre-reducción. Para el caso base, la corriente de alimentación al reformador tiene una relación de vapor a carbono (vapor-a-carbono) de 3. El efluente del reformador, que es la corriente de alimentación gaseosa **11** al reactor de conversión tiene una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,54. La eficacia térmica de producción de H₂ se normalizará con la eficacia térmica del caso base, dando un valor de 1 para el caso base.

45 Con una alimentación al reformador que tiene una relación de vapor a carbono de 3, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador, $CO/CO_2 \leq 1,61$.

Ejemplo 2 - corriente de vapor reducida y no oxidativa

50 (no de acuerdo con la invención)

Hay un incentivo para reducir la cantidad de vapor al reformador catalítico con vapor. Esto mejora la eficacia global del proceso.

55 El ejemplo 2 tiene una región catalítica, similar a la Figura 1, pero sin la corriente oxidativa **21**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la corriente de alimentación gaseosa **11** al reactor de conversión, tiene una relación CO/CO₂ de 1,86 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,46. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,015, una mejora del 1,5 % respecto al caso base, ilustrando de esta manera el incentivo para reducir la relación de vapor a carbono al reformador.

60 Pero en este caso, no se satisface ningún criterio para evitar la sobre-reducción del catalizador. La relación CO/CO₂ es 1,86, que es mayor que el máximo de 1,61, y la relación de vapor-a-gas-seco es de 0,46, que es menor que el

65 mínimo de 0,6.

Ejemplo 3 - corriente oxidativa de la corriente de producto del reactor de conversión

(no de acuerdo con la invención)

5 El ejemplo 3 tiene una región catalítica, similar a la Figura 1, con la corriente oxidativa **21**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la corriente de alimentación gaseosa **11**, se combina con una corriente oxidativa **21**, que en este ejemplo es una corriente derivada de la corriente de producto **41** desde el reactor de conversión, después de haberla enfriado considerablemente, pero aún por encima del punto de rocío, para facilitar la compresión de reciclado. La relación molar de la corriente **21** a la corriente **11** es de 0,085. La corriente combinada al reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,61. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,014, una mejora del 1,4 % respecto al caso base.

10 En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador. Se proporciona una mejora en la eficacia térmica similar a la del ejemplo 2, mientras se mantiene el catalizador en un régimen seguro.

Ejemplo 4 - corriente oxidativa de CO₂ puro

(no de acuerdo con la invención)

20 El ejemplo 4 tiene una región catalítica, como en la Figura 1, con la corriente oxidativa **21**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la corriente de alimentación gaseosa **11**, se combina con una corriente oxidativa **21**, que en este ejemplo es CO₂ puro. La relación molar de la corriente **21** a la corriente **11** es de 0,008. La corriente combinada al reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,61. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,014, una mejora del 1,4 % respecto al caso base.

25 En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador, y se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

Ejemplo 5 - corriente oxidativa del gas de purga de adsorción con presión oscilante de hidrógeno

(no de acuerdo con la invención)

35 El ejemplo 5 tiene una región catalítica, como en la Figura 1, con la corriente oxidativa **21**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la corriente de alimentación gaseosa **11**, se combina con una corriente oxidativa **21**, que en este ejemplo es el gas de purga de un adsorbedor con presión oscilante de hidrógeno que tiene una composición de 45 % CO₂, 22 % CH₄, 20 % H₂, 12 % CO y otros componentes minoritarios tales como H₂O y N₂. La relación molar de la corriente **21** a la corriente **11** es de 0,022. La corriente combinada al reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,61. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,016, una mejora del 1,6 % respecto al caso base.

40 En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador y se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

Ejemplo 6 - corriente oxidativa del gas de alimentación de adsorción con presión oscilante de hidrógeno

(no de acuerdo con la invención)

50 El ejemplo 6 tiene una región catalítica, como en la Figura 1, con la corriente oxidativa **21**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la corriente de alimentación gaseosa **11**, se combina con una corriente oxidativa **21**, que en este ejemplo se el gas de alimentación de un adsorbedor con presión oscilante de hidrógeno que tiene una composición de 72 % de H₂, 15 % de CO₂, 8 % de CH₄, 4 % de CO y otros componentes minoritarios tales como H₂O y N₂. La relación molar de la corriente **21** a la corriente **11** es de 0,065. La corriente combinada al reactor de conversión tiene entonces una relación de CO/CO₂ de 1,61. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,013, una mejora del 1,3 % respecto al caso base.

55 En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador y se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

Ejemplo 7 - reactor de conversión de dos regiones con una corriente oxidativa de la corriente de producto del reactor de conversión

65 El ejemplo 7 tiene dos regiones catalíticas, como en la Figura 5, con la corriente oxidativa **22**. La corriente de

alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la segunda corriente de alimentación gaseosa **12**, se combina con una corriente oxidativa **22**, que en este ejemplo es una porción de la corriente del producto del reactor de conversión **41** que tiene una composición de 54 % de H₂, 25 % de H₂O, 11 % de CO₂, 6 % de CH₄, 3 % de CO y otros componentes minoritarios tales como N₂. La primera corriente de alimentación gaseosa **11** también es un efluente del reformador, que tiene la misma composición que la segunda corriente de alimentación gaseosa **12**. La relación molar de la corriente **22** a la corriente **12** es de 0,082. La corriente de alimentación gaseosa **12** es mucho menor que la corriente de alimentación gaseosa **11**. La relación molar de la corriente **12** a la corriente **11** es de 0,076. La corriente combinada a la segunda región catalítica del reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,45. La corriente combinada a la primera región catalítica del reactor de conversión a partir de la combinación de las corrientes **32** y **11** tiene una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,45. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,014, una mejora del 1,4 % respecto al caso base.

En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador en ambas regiones catalíticas y se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

Debe observarse que la cantidad de corriente oxidativa se reduce significativamente para este proceso de dos regiones catalíticas en comparación con el proceso de una única región del ejemplo 3. La relación molar de la corriente **22** a las corrientes combinadas **11** y **12** es de 0,0058 en comparación con la relación molar de 0,085 para el proceso de una sola región del ejemplo 3. El caudal de la corriente oxidativa para el proceso de dos regiones catalíticas es solo de aproximadamente un 7 % del caudal de la corriente oxidativa para el proceso de una única región catalítica del ejemplo 3.

Ejemplo 8 - reactor de conversión de dos regiones con corriente oxidativa de CO₂ puro

El ejemplo 8 tiene dos regiones catalíticas, como en la Figura 5, con la corriente oxidativa **22**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la segunda corriente de alimentación gaseosa **12**, se combina con una corriente oxidativa **22**, que en este ejemplo es una corriente de CO₂ puro. La primera corriente de alimentación gaseosa **11** también es un efluente del reformador, que tiene la misma composición que la corriente de alimentación gaseosa **12**. La relación molar de la corriente **22** a la corriente **12** es de 0,008. La corriente de alimentación gaseosa **12** es mucho menor que la corriente de alimentación gaseosa **11**. La relación molar de la corriente **12** a la corriente **11** es de 0,077. La corriente combinada a la segunda región catalítica del reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,45. La corriente combinada a la primera región catalítica del reactor de conversión a partir de la combinación de las corrientes **32** y **11** tiene una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,45. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,014, una mejora del 1,4 % respecto al caso base.

En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador en ambas regiones catalíticas y se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

Debe observarse que la cantidad de corriente oxidativa se reduce significativamente para este proceso con dos regiones catalíticas en comparación con el proceso de una única región del ejemplo 4.

Ejemplo 9 - reactor de conversión de dos regiones con corriente oxidativa del gas de purga de adsorción con presión oscilante de hidrógeno

El ejemplo 9 tiene dos regiones catalíticas, como en la Figura 5, con la corriente oxidativa **22**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la segunda corriente de alimentación gaseosa **12**, se combina con una corriente oxidativa **22**, que en este ejemplo es una corriente derivada de un gas de purga de adsorción con presión oscilante de hidrógeno que tiene una composición similar a la del ejemplo 5. La primera corriente de alimentación gaseosa **11** es también un efluente del reformador, que tiene la misma composición que la corriente de alimentación gaseosa **12**. La relación molar de la corriente **22** a la corriente **12** es de 0,022. La corriente de alimentación gaseosa **12** es mucho menor que la corriente de alimentación gaseosa **11**. La relación molar de la corriente **12** a la corriente **11** es de 0,078. La corriente combinada a la segunda región catalítica del reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,44. La corriente combinada a la primera región catalítica del reactor de conversión a partir de la combinación de las corrientes **32** y **11** tiene una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,44. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,015, una mejora del 1,5 % respecto al caso base.

En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador en ambas regiones catalíticas y se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

Debe observarse que la cantidad de corriente oxidativa se reduce significativamente para este proceso de dos regiones catalíticas en comparación con el proceso de una única región del ejemplo 5.

Ejemplo 10 - reactor de conversión de dos regiones con corriente oxidativa a partir del gas de alimentación de adsorción con presión oscilante de hidrógeno

- 5 El ejemplo 10 tiene dos regiones catalíticas, como en la Figura 5, con la corriente oxidativa **22**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la segunda corriente de alimentación gaseosa **12**, se combina con una corriente oxidativa **22**, que en este ejemplo es una corriente derivada de un gas de alimentación de adsorción con presión oscilante de hidrógeno que tiene una composición similar a la del ejemplo 6. La primera corriente de alimentación gaseosa **11**
- 10 también es un efluente del reformador, que tiene la misma composición que la corriente de alimentación gaseosa **12**. La relación molar de la corriente **22** a la corriente **12** es 0,062. La corriente de alimentación gaseosa **12** es mucho menor que la corriente de alimentación gaseosa **11**. La relación molar de la corriente **12** a la corriente **11** es de 0,077. La corriente combinada a la segunda región catalítica del reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,42. La corriente combinada a la primera región catalítica
- 15 del reactor de conversión a partir de la combinación de las corrientes **32** y **11** tiene una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,44. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,014, una mejora del 1,4 % respecto al caso base.

20 En este ejemplo, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador en ambas regiones catalíticas y se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

Debe observarse que la cantidad de corriente oxidativa se reduce significativamente para este proceso de dos regiones catalíticas en comparación con el proceso de una única región del ejemplo 6.

25 Ejemplo 11 - reactor de conversión de dos regiones con corriente oxidativa a partir de vapor

- El ejemplo 11 tiene dos regiones catalíticas, como en la Figura 5, con la corriente oxidativa **22**. La corriente de alimentación al reformador tiene una relación reducida de vapor a carbono de 2,5. En este caso, el efluente del reformador, que es la segunda corriente de alimentación gaseosa **12**, se combina con una corriente oxidativa **22**,
- 30 que en este ejemplo es una corriente de vapor. La primera corriente de alimentación gaseosa **11** es también un efluente del reformador, que tiene la misma composición que la corriente de alimentación gaseosa **12**. La relación molar de la corriente **22** a la corriente **12** es de 0,098. La corriente de alimentación gaseosa **12** es mucho menor que la corriente de alimentación gaseosa **11**. La relación molar de la corriente **12** a la corriente **11** es de 0,078. La corriente combinada a la segunda región catalítica del reactor de conversión tiene entonces una relación CO/CO₂ de 1,86 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,60. La corriente combinada a la primera región catalítica del reactor de
- 35 conversión a partir de la combinación de las corrientes **32** y **11** tiene una relación CO/CO₂ de 1,61 y una relación de vapor-a-gas-seco de 0,65. Se calcula que la eficacia térmica normalizada es de 1,013, una mejora del 1,3 % respecto al caso base.

40 En este ejemplo, no se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador en la primera región catalítica. Sin embargo, sí se satisface el criterio secundario de una relación de vapor-a-gas-seco mayor de o igual a 0,6. En la segunda región catalítica, se satisface el criterio principal para evitar la sobre-reducción del catalizador. Se proporciona una eficacia térmica similar a la del ejemplo 2.

45 Debe observarse que la cantidad de vapor para la corriente oxidativa se reduce significativamente para este proceso de dos regiones catalíticas en comparación con el proceso de una única región usando vapor como la corriente oxidativa.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para producir un gas rico en hidrógeno que comprende:

5 una primera región de catalizador de conversión que tiene una entrada, donde la primera región de catalizador de conversión contiene un catalizador de conversión basado en óxido de hierro; una primera fuente de corriente gaseosa que comprende un reformador catalítico con vapor para proporcionar una primera corriente gaseosa que comprende CO y H₂O, estando dicha primera fuente de corriente gaseosa en comunicación fluida con la entrada de dicha primera región de catalizador de conversión; y
10 al menos una de una segunda región de catalizador de conversión que tiene una salida y una región de catalizador de oxidación selectiva que tiene una salida, donde al menos una de la segunda salida de la región de catalizador de conversión y la salida de la región de catalizador de oxidación selectiva está en comunicación fluida con la entrada de dicha primera región de catalizador de conversión.

15 2. El aparato de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente:

una segunda fuente de corriente gaseosa para proporcionar una segunda corriente gaseosa que comprende CO y opcionalmente H₂O, estando dicha segunda fuente de corriente gaseosa en comunicación fluida con una entrada de dicha segunda región de catalizador de conversión; y
20 una fuente de corriente oxidativa para proporcionar una corriente oxidativa que comprende al menos uno de H₂O y CO₂, estando dicha fuente de corriente oxidativa en comunicación fluida con la entrada de dicha segunda región de catalizador de conversión.

25 3. El aparato de la reivindicación 2 donde la segunda fuente de corriente gaseosa comprende el reformador catalítico con vapor.

4. El aparato de la reivindicación 1 donde la segunda región de catalizador de conversión comprende un catalizador de conversión de baja temperatura o un catalizador de conversión de temperatura media.

30 5. El aparato de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente:

una segunda fuente de corriente gaseosa para proporcionar una segunda corriente gaseosa que comprende CO, estando dicha segunda fuente de corriente gaseosa en comunicación fluida con una entrada de dicha región de catalizador de oxidación selectiva; y
35 una fuente de corriente oxidativa para proporcionar una corriente oxidativa que comprende O₂, estando dicha fuente de corriente oxidativa en comunicación fluida con la entrada de dicha región de catalizador de oxidación selectiva.

40 6. El aparato de la reivindicación 1 donde la segunda región de catalizador de conversión contiene un catalizador de conversión basado en cobre.

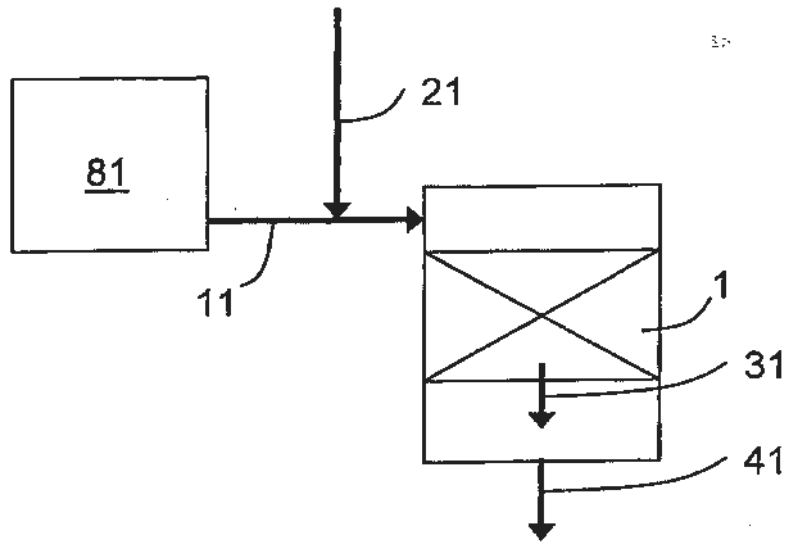


FIG. 1.

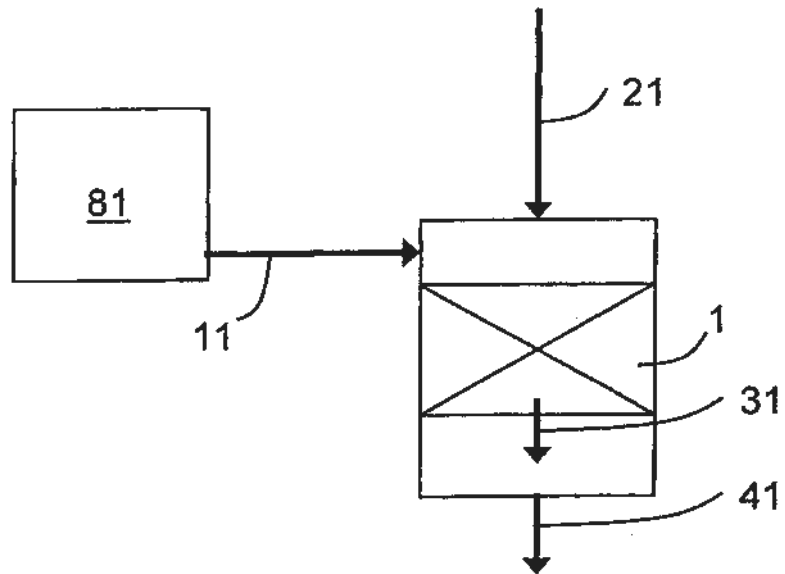


FIG. 2.

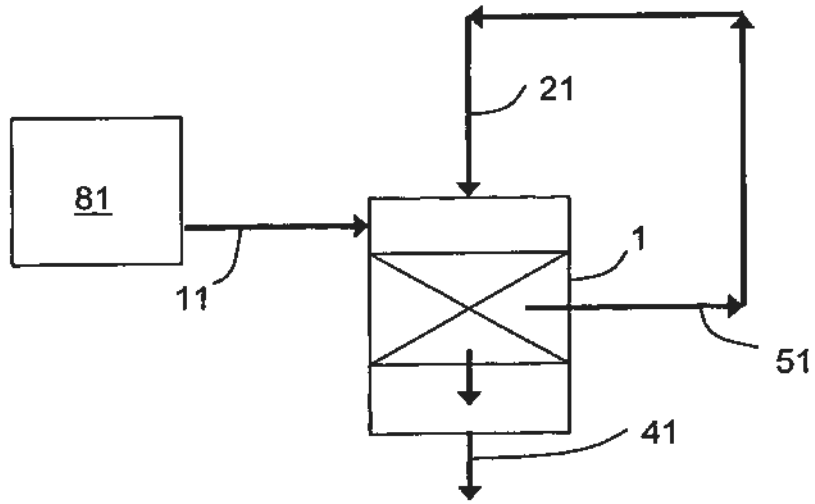


FIG. 3.

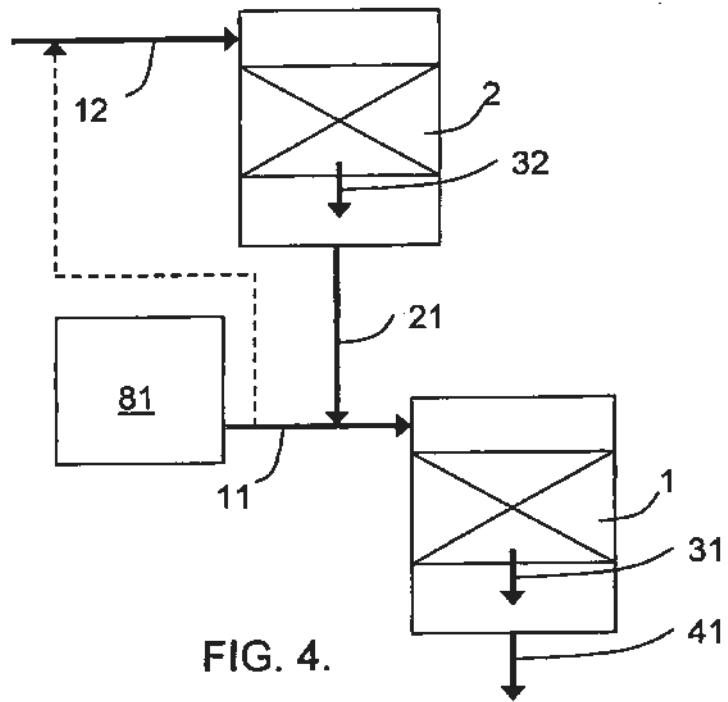


FIG. 4.

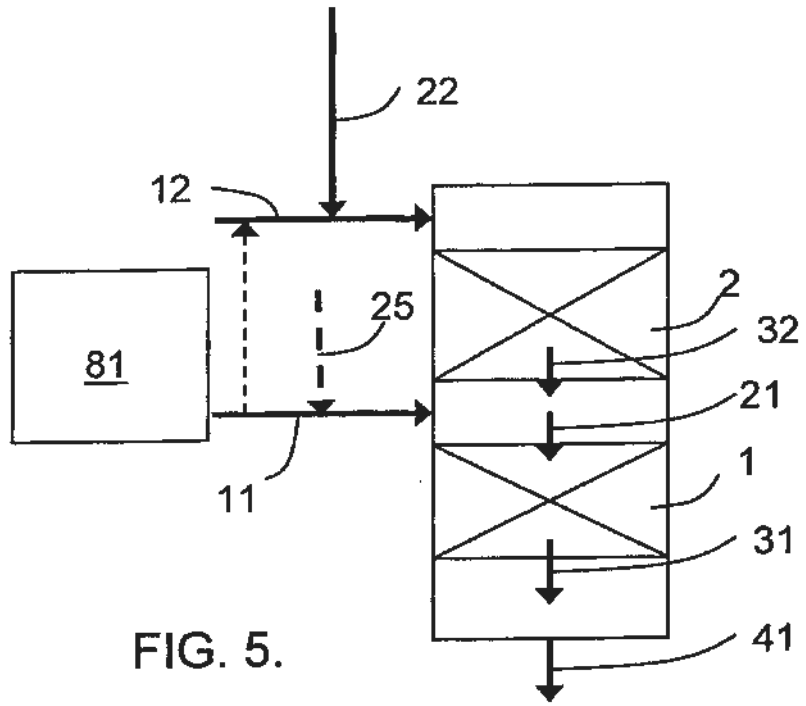


FIG. 5.

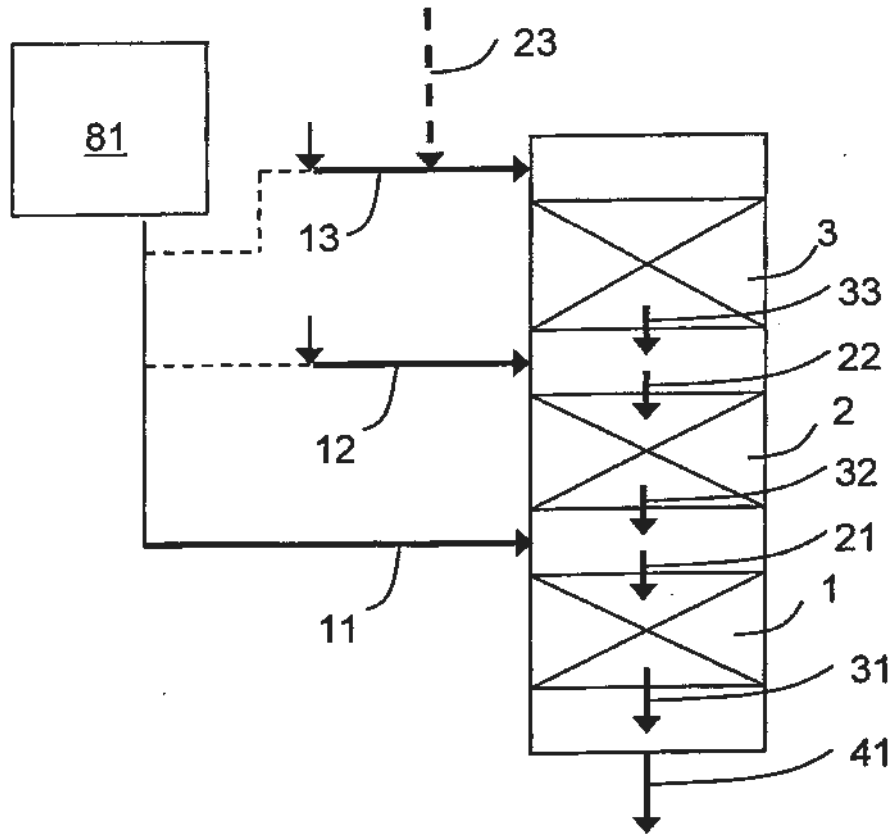


FIG. 6.

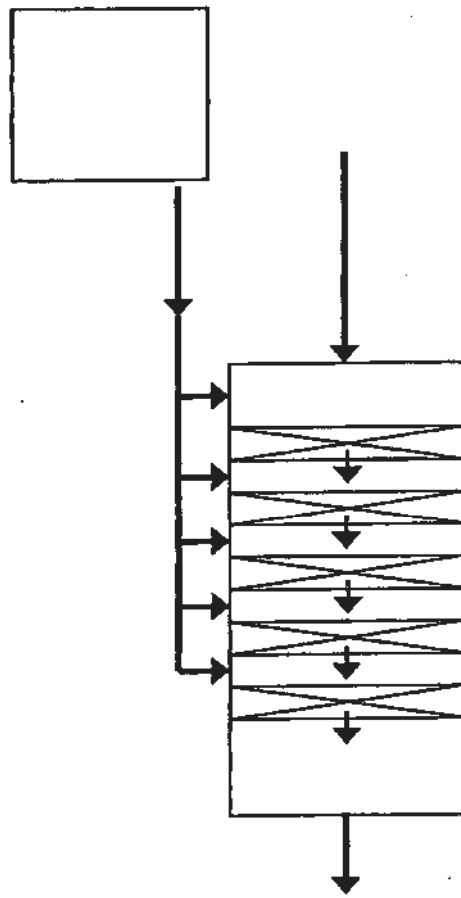
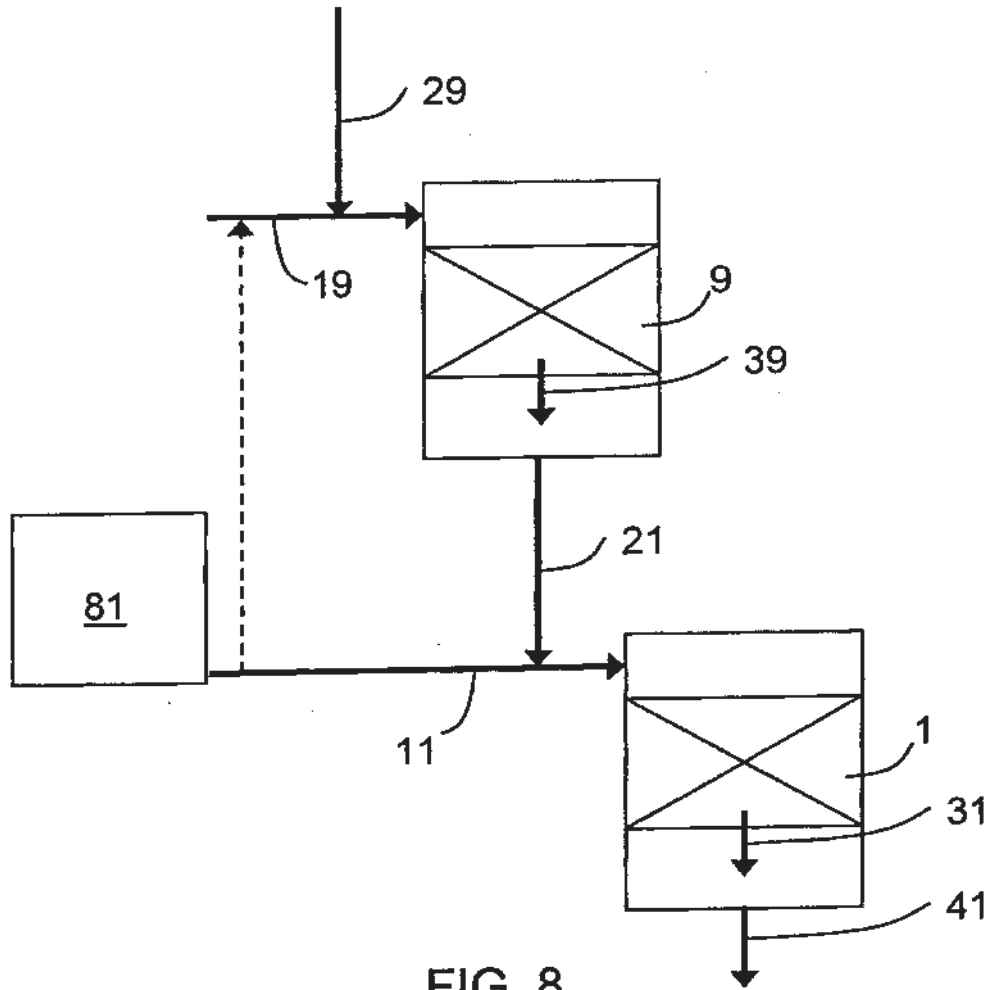


FIG. 7.



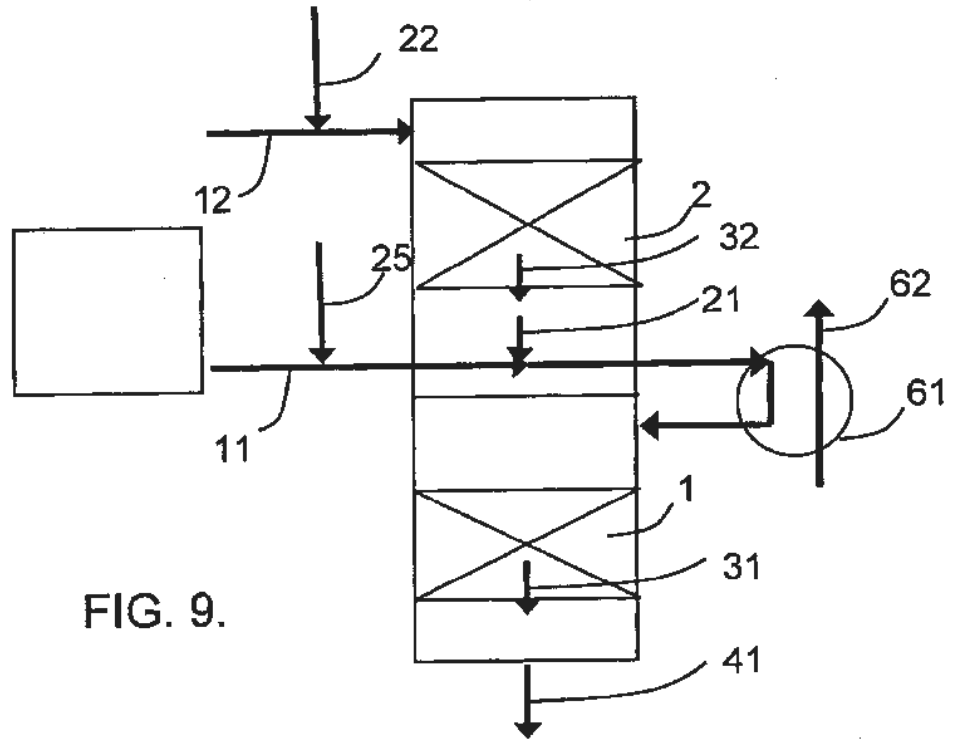


FIG. 9.

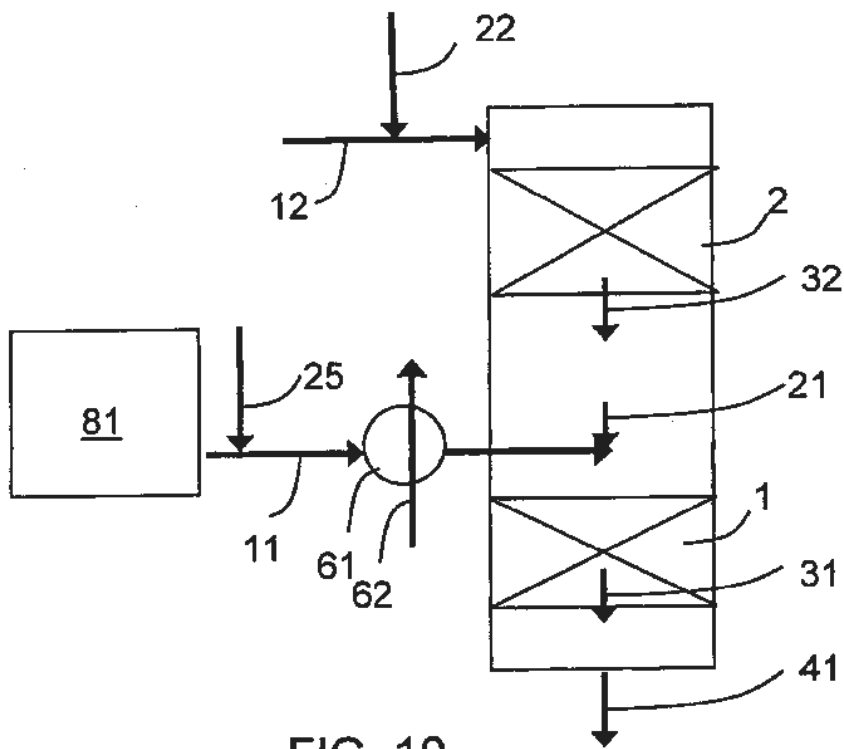


FIG. 10.

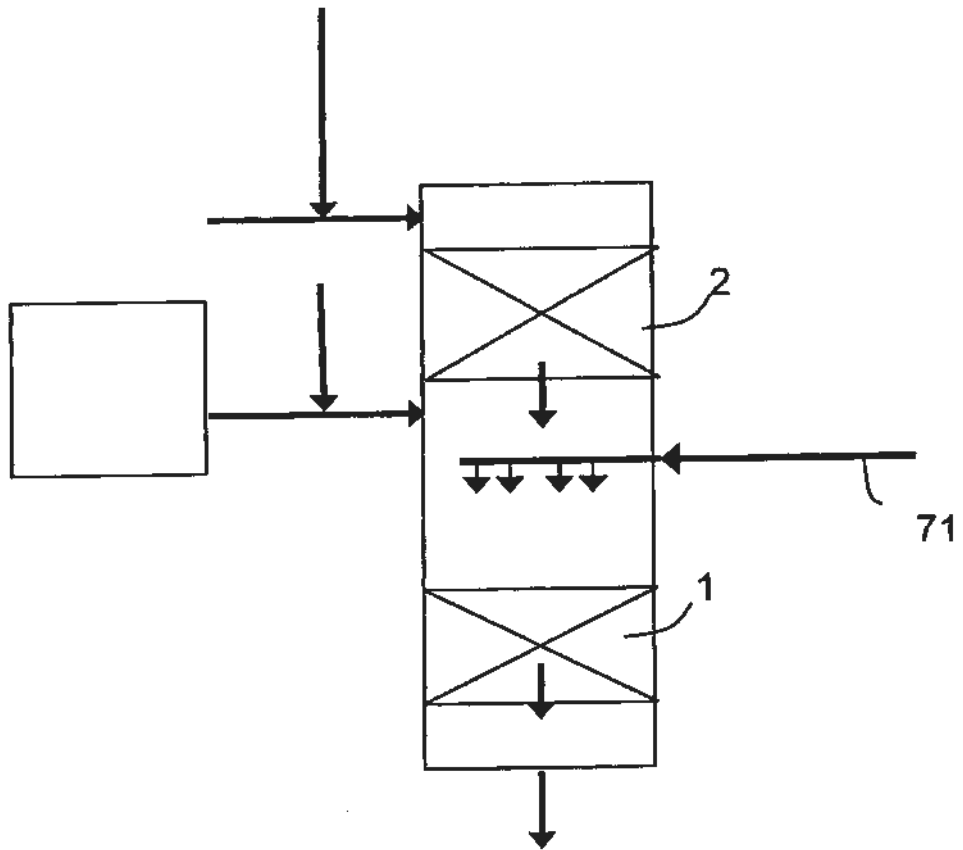


FIG. 11.