

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 525 532**

(51) Int. Cl.:

**C01B 3/38** (2006.01)  
**C01B 3/48** (2006.01)  
**C01B 3/52** (2006.01)  
**C01B 3/56** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2010 E 10164750 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2266922**

(54) Título: **Reformado de vapor de hidrocarburos con emisiones reducidas de dióxido de carbono**

(30) Prioridad:

**03.06.2009 US 477617**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.12.2014**

(73) Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)**  
7201 Hamilton Boulevard  
Allentown, PA 18195-1501, US

(72) Inventor/es:

**LICHT, WILLIAM ROBERT;**  
**DIMARTINO, SR., STEPHEN PAUL;**  
**GENKIN, EUGENE S.;**  
**LI, XIANMING JIMMY y**  
**HOKE, JR, BRYAN CLAIR**

(74) Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 525 532 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

Reformado de vapor de hidrocarburos con emisiones reducidas de dióxido de carbono

## 5 ANTECEDENTES

Hay una creciente presión para reducir las emisiones de dióxido de carbono debidas a procesos industriales. Una gran planta de producción de hidrógeno puede producir hasta 900.000 toneladas métricas de dióxido de carbono por año, de esta manera, puede ser considerada como una fuente significativa de dióxido de carbono.

10 En Europa, Canadá y California, las regulaciones relativas a la reducción de dióxido de carbono están siendo introducidas de manera gradual. Esto significa que la legislación relativa a los gases de efecto invernadero (GEI) sigue siendo una consideración clave en los proyectos en el marco temporal 2012-2015. La interpretación actual sobre este tema es que las nuevas plantas tendrán que realizar una planificación relativa a la captura de dióxido de carbono, pero es posible que no tengan la obligación de instalar y operar dichos sistemas en la fecha de puesta en marcha del proyecto. Por lo tanto, la industria desea un diseño preparado para capturar dióxido de carbono, flexible, que pueda ser implementado cuando sea necesario.

15 La industria desea producir hidrógeno mediante reformado de vapor de hidrocarburos mientras se captura el dióxido de carbono, disminuyendo o eliminando, de esta manera, las emisiones de dióxido de carbono.

20 La industria desea ajustar la cantidad de dióxido de carbono capturado en base a las regulaciones y la economía.

25 La industria desea un procedimiento de producción de hidrógeno a gran escala, energéticamente eficiente, con emisiones de dióxido de carbono reducidas en comparación con los procedimientos convencionales.

30 El documento EP 1 582 502 A describe, con referencia a la Figura 2 del mismo, un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno en el que una corriente de proceso que comprende vapor de agua y un combustible de hidrocarburo es reformada en un reformador para producir una corriente de reformado que, después de una reacción adicional en un reactor de desplazamiento, es separada a continuación en un dispositivo de separación en un producto de hidrógeno sustancialmente puro, una corriente rica en dióxido de carbono y un gas residual que contiene combustible sin reaccionar y, en algunas realizaciones, trazas de monóxido de carbono. La totalidad del gas es reciclada de nuevo en la corriente del procedimiento para un reformado adicional. El calor necesario para la reacción de reformado en el reformador es suministrado por el calor de combustión de una cámara de combustión acoplada al reformador. En una realización, una parte de la corriente de producto de hidrógeno es usada como combustible para el procedimiento de combustión en la cámara de combustión, de manera que no se forma dióxido de carbono en el procedimiento de combustión en la cámara de combustión.

35 El documento US 4.553.981 describe, con referencia a la Figura del mismo, un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno en el que una corriente de proceso que comprende vapor de agua y una alimentación de hidrocarburos es reformada en un reformador para producir una corriente de reformado que, a continuación, se hace reaccionar adicionalmente en un reactor de desplazamiento. El efluente del reactor de desplazamiento es lavado en un lavador para proporcionar una corriente con bajo contenido de dióxido de carbono y una corriente de lavado cargada con dióxido de carbono. A continuación, la corriente con bajo contenido de dióxido de carbono es separada en un sistema de adsorción por oscilación de presión (Pressure Swing Absorption, PSA) en un producto de gas que contiene hidrógeno purificado, y un gas residual que se genera durante las etapas de desorción del procedimiento PSA. Una parte del gas residual desde el sistema PSA es reciclada al reformador o al reactor de desplazamiento para su posterior reformado, y otra parte es desviada para su uso como un gas de combustión (donde el gas residual contiene metano) o para su eliminación, por ejemplo, para evitar la acumulación de nitrógeno y/o argón (si está presente en el gas residual) en el procedimiento.

40 50 El documento GB 1 129 597 describe un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno en el que una corriente de proceso que comprende vapor de agua y un gas de hidrocarburos es reformada en un horno de reformado que tiene una pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador. A continuación, el reformado resultante se hace reaccionar adicionalmente en un reactor de desplazamiento, se lava en un lavador de dióxido de carbono, y se procesa en un dispositivo de metanización con el fin de obtener el producto de gas de hidrógeno deseado.

45 55 60 El documento WO 2005/012166 A describe un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno en el que una corriente de proceso que comprende vapor de agua y gas natural es reformada en un reformador y el reformado resultante se hace reaccionar adicionalmente en un reactor de desplazamiento. A continuación, el efluente del reactor de desplazamiento es lavado en un lavador de gas para proporcionar una

corriente con bajo contenido de dióxido de carbono y una corriente de dióxido de carbono. A continuación, la corriente con bajo contenido de dióxido de carbono es separada en un sistema de adsorción por oscilación de presión para proporcionar el producto de gas de hidrógeno purificado, y un gas residual que contiene hidrógeno y pequeñas cantidades de hidrocarburos no convertidos. A continuación, el gas residual es quemado en la cámara de combustión asociada con el reformador.

5 BREVE SUMARIO

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno. El procedimiento comprende:

- 10 (a) introducir una corriente de proceso que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en una pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador en un horno de reformado y hacer reaccionar la corriente de proceso en el interior de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador a una primera temperatura comprendida entre 700° C a 1.000° C y una primera presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) para formar una corriente de reformado que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, metano y vapor de agua y retirar la corriente de reformado de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador;
- 15 (b) hacer reaccionar la corriente de reformado en presencia de un catalizador de desplazamiento a una segunda temperatura comprendida entre 190° C y 500° C y una segunda presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) para formar una segunda corriente de proceso que comprende dióxido de carbono, hidrógeno, monóxido de carbono y metano;
- 20 (c) lavar la segunda corriente de proceso con una corriente de lavado para formar una corriente con bajo contenido de dióxido de carbono y una corriente de lavado cargada con dióxido de carbono;
- 25 (d) separar la corriente con bajo contenido de dióxido de carbono para formar el producto de gas que contiene hidrógeno y un gas secundario que comprende metano y monóxido de carbono;
- 30 (e) introducir una parte del gas secundario en la corriente de proceso en una ubicación aguas arriba de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador y/o en la corriente de reformado en una ubicación aguas arriba de un catalizador de reformado en un reactor de reformado secundario; y
- 35 (f) quemar un gas de combustión que comprende una parte del producto de gas que contiene hidrógeno, una parte del gas secundario y, opcionalmente, un combustible complementario en el horno de reformado externo a la pluralidad de tubos reformadores que contienen el catalizador para suministrar energía para hacer reaccionar la corriente de proceso en el interior de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador, y retirar un gas de combustión del horno de reformado.

40 Entre el 50% y el 98% en volumen del gas secundario formado en la etapa (d) puede ser introducido en la corriente de proceso en la etapa (e).

45 El procedimiento puede comprender hacer reaccionar la corriente de proceso en presencia de un segundo catalizador de reformado en un reactor sin llama a una tercera temperatura comprendida entre 425° C y 600° C y una tercera presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) para formar dióxido de carbono e hidrógeno en la corriente de proceso antes de introducir la corriente de proceso en la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador. La parte del gas secundario puede ser introducida en la corriente de proceso aguas arriba del reactor sin llama. La corriente de proceso reaccionada en el reactor sin llama puede comprender una parte del gas secundario.

50 El procedimiento puede comprender:

- 55 introducir un gas rico en oxígeno en la corriente de reformado después de retirar la corriente de reformado desde la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador para oxidar parcialmente la corriente de reformado; y
- 60 hacer reaccionar la corriente de reformado parcialmente oxidada en presencia del catalizador de reformado en el reactor de reformado secundario bajo condiciones de reacción suficientes para formar productos de reacción que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente de reformado antes de hacer reaccionar la corriente de reformado en presencia del catalizador de desplazamiento.

La parte del gas secundario puede ser introducida en la corriente de reformado en la ubicación aguas arriba del reactor de reformado secundario. La corriente de reformado puede comprender al menos una parte del gas secundario.

5 El procedimiento puede comprender:

introducir un gas de alimentación que comprende al menos un hidrocarburo y, opcionalmente, vapor de agua en la corriente de reformado después de la retirada la corriente de reformado desde la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador, en el que el al menos un hidrocarburo se selecciona de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano;

10 introducir un gas rico en oxígeno en la corriente de reformado después de retirar la corriente de reformado de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador para oxidar parcialmente la corriente de reformado; y

15 hacer reaccionar la corriente de reformado parcialmente oxidada en presencia del catalizador de reformado en el reactor de reformado secundario bajo condiciones de reacción suficientes para formar productos de reacción que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente de reformado antes de hacer reaccionar la corriente de reformado en presencia del catalizador de desplazamiento.

20 El procedimiento puede comprender además hacer reaccionar la segunda corriente de proceso en presencia de un segundo catalizador de desplazamiento a una cuarta temperatura comprendida entre 190° C y 300° C y una cuarta presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) para formar dióxido de carbono e hidrógeno en la segunda corriente de proceso antes de la etapa de lavado de la segunda corriente de proceso. El segundo catalizador de desplazamiento puede comprender cobre.

25 El gas de combustión puede comprender entre el 30% en volumen y el 98% en volumen de producto de gas que contiene hidrógeno y entre el 2% en volumen y el 70% en volumen de gas secundario.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE DIVERSAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

30 La Figura 1 es un diagrama de flujo de procedimiento para un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno con emisiones reducidas de dióxido de carbono.

La Figura 2 es otro diagrama de flujo de procedimiento para un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno con emisiones reducidas de dióxido de carbono.

35 La Figura 3 es otro diagrama de flujo de procedimiento para un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno con emisiones reducidas de dióxido de carbono.

La Figura 4 es un diagrama de flujo de procedimiento para un procedimiento de la técnica anterior para la producción de un producto de gas que contiene hidrógeno.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

40 Los artículos "un" y "una", tal como se usan en la presente memoria, significan uno o más cuando se aplican a cualquier característica en las realizaciones de la presente invención descritas en la especificación y las reivindicaciones. El uso de "un" y "una" no limita el significado a una única característica, a menos que dicho límite se establezca específicamente. Los artículos "el", "los" que preceden a sustantivos singulares o plurales o frases nominales hacen referencia a una característica particular especificada o características particulares especificadas y pueden tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto en el que se usa. El adjetivo "cualquiera" significa uno, algunos o todos, de manera indiscriminada, de cualquier cantidad.

45 La expresión "al menos una parte" significa "una parte o la totalidad".

50 Tal como se usa en la presente memoria, "pluralidad" significa al menos dos.

55 En áreas de la simplicidad y la claridad, las descripciones detalladas de dispositivos, circuitos y procedimientos bien conocidos se omiten para no complicar la descripción de la presente invención con detalles innecesarios.

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un producto de gas que contiene hidrógeno.

55 El procedimiento es particularmente útil para producir un producto de gas que contiene hidrógeno con emisiones reducidas de dióxido de carbono en comparación con los procedimientos de reformado de vapor/hidrocarburo convencionales.

60 Con referencia a las Figuras 1-3, el procedimiento comprende introducir una corriente 10 de proceso que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en una pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador

en un horno 100 de reformado y hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo y vapor de agua en el interior de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador a una temperatura comprendida entre 700° C y 1.000° C y una presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) para formar hidrógeno y monóxido de carbono en la corriente 10 de proceso y retirar una corriente 12 de reformado de la pluralidad de

5 tubos 104 reformadores que contienen catalizador.

Tal como se usa en la presente memoria, una corriente de reformado es cualquier corriente que comprende hidrógeno y monóxido de carbono formado a partir de la reacción de reformado de un hidrocarburo y vapor de agua.

10 La corriente 10 de proceso puede contener más de un hidrocarburo. La corriente de proceso puede ser formada inicialmente a partir de gas natural y vapor de agua, gas licuado de petróleo (GLP) y vapor de agua, nafta y vapor de agua y/u otras materias primas conocidas en la técnica. Tal como se describe más detalladamente a continuación, la corriente 10 de proceso puede ser procesada en un reformador previo antes de introducir la

15 corriente 10 de proceso en la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador.

20 Los hornos de reformado con una pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador, es decir, los reformadores tubulares, son bien conocidos en la técnica. Se conocen materiales y procedimientos de construcción adecuados. El catalizador en los tubos reformadores que contienen catalizador puede ser cualquier catalizador adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un catalizador soportado que comprende níquel.

25 La corriente 12 de reformado retirada de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador es enfriada en un intercambiador 30 de calor que puede ser una caldera para producir vapor de agua 36 a partir de una corriente 34 que contiene agua mediante transferencia indirecta de calor y, por lo tanto, eliminar el calor de la corriente 12 de reformado. La corriente 32 de reformado es retirada de la caldera 30. La corriente 12 de reformado puede ser pasada al intercambiador 30 de calor para eliminar el calor de la corriente 12 de reformado y mejorar la eficiencia térmica del procedimiento.

30 La corriente de reformado es pasada al reactor 40 de desplazamiento. El procedimiento comprende además hacer reaccionar monóxido de carbono y vapor de agua en la corriente 32 de reformado en presencia de un catalizador 44 de desplazamiento a una temperatura comprendida entre 190° C y 500° C y una presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) para formar una segunda corriente 42 de proceso que comprende dióxido de carbono, hidrógeno, monóxido de carbono y metano.

35 Los reactores de desplazamiento y los catalizadores de desplazamiento adecuados son conocidos en la técnica. El catalizador de desplazamiento puede ser un catalizador de desplazamiento de alta temperatura basado en hierro, o un catalizador de desplazamiento de media temperatura basado en cobre, o un catalizador de desplazamiento de baja temperatura basado en cobre. Puede usarse cualquier catalizador de desplazamiento adecuado. Una persona con conocimientos en la materia puede seleccionar fácilmente un catalizador de desplazamiento adecuado.

40 El catalizador 44 de desplazamiento puede comprender óxido de hierro y la temperatura de reacción puede estar comprendida entre 310° C y 500° C o entre 310° C y 400° C.

45 El catalizador 44 de desplazamiento puede comprender cobre y la temperatura de reacción puede estar comprendida entre 200° C y 400° C o entre 200° C y 350° C.

50 El procedimiento comprende además lavar la segunda corriente 42 de proceso con una corriente 64 de lavado para formar una corriente 62 con bajo contenido de dióxido de carbono y una corriente 66 de lavado cargada con dióxido de carbono. El lavado puede ser realizado en un denominado lavador 60 de gas. El lavado de dióxido de carbono se conoce también en la técnica como eliminación de gas ácido. La corriente 64 de lavado puede ser cualquier fluido de lavado conocido en la técnica, por ejemplo N-metil dietanolamina (aMDEA). Otros fluidos de lavado asociados con otros procedimientos de lavado, por ejemplo, Rectisol®, Selexol®, Genosorb®, y sulfinol son conocidos en la técnica.

55 La expresión "con bajo contenido de" significa que tiene un menor % de concentración molar del componente indicado que la corriente original de la que se formó. Esto significa que la corriente con bajo contenido de dióxido de carbono tiene un menor % de concentración molar de dióxido de carbono que la segunda corriente de proceso que se introdujo en el lavador 60 de gas. La corriente de lavado, que tiene una afinidad por el dióxido de carbono, se convertirá en "cargada" con dióxido de carbono. El dióxido de carbono será absorbido o sino tomado en la

60 corriente 64 de lavado.

La corriente 62 con bajo contenido de dióxido de carbono contiene sólo una pequeña cantidad de dióxido de carbono.

5 El agua también puede ser retirada de la segunda corriente 42 de proceso antes del lavador 60 de gas y/o en el lavador 60 de gas.

10 El procedimiento comprende además separar la corriente 62 con bajo contenido de dióxido de carbono en un separador 70 para formar el producto 72 de gas que contiene hidrógeno y un gas 76 secundario que comprende metano y monóxido de carbono. La etapa de separación de la corriente con bajo contenido de dióxido de carbono puede ser realizada mediante adsorción por oscilación de presión y/o adsorción por oscilación de temperatura. El separador 70 puede ser un absorbedor por oscilación de presión y/o un absorbedor por oscilación de temperatura. La construcción y el funcionamiento de los absorbidores por oscilación de presión y los absorbidores por oscilación de temperatura son conocidos en la técnica. Los dispositivos adecuados y las condiciones de funcionamiento pueden ser seleccionados por una persona con conocimientos en la materia.

15 15 Pueden usarse absorbidores por cambio de presión y/o absorbidores por oscilación de temperatura más simples y menos eficientes y sus procedimientos asociados, ya que una parte del producto de gas 72 que contiene hidrógeno es mezclada con el gas 76 secundario para su uso como combustible en el horno de reformado (descrito a continuación).

20 20 Puede retirarse más agua de la corriente 62 con bajo contenido de dióxido de carbono antes de separar la corriente con bajo contenido de dióxido de carbono. La eliminación del agua es convencional y el agua puede ser eliminada mediante cualquier procedimiento adecuado y mediante cualquier dispositivo de eliminación de agua adecuado conocido en la técnica.

25 25 Con referencia a las Figuras 1-3, el procedimiento comprende además introducir una parte 78 del gas 76 secundario en la corriente 10, 14 de proceso en una ubicación aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador y/o en la corriente 12 de reformado en una ubicación aguas arriba de un catalizador de reformado en un reactor 20 de reformado secundario (descrito más adelante). La parte 78 del gas 76 secundario puede ser introducida en la corriente de proceso en una o más ubicaciones en el procedimiento. La parte 78 del gas 76 secundario puede ser introducida en la corriente 10, 14 de proceso en una ubicación aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador. La parte 78 del gas 76 secundario puede ser introducida en la corriente 12 de reformado en una ubicación aguas arriba de un catalizador de reformado en un reactor 20 de reformado secundario. La parte 78 del gas 76 secundario puede ser introducida en la corriente 10, 14 de proceso en una ubicación aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador y puede ser introducida en la corriente 12 de reformado en una ubicación aguas arriba de un catalizador de reformado en un reactor 20 de reformado secundario.

40 40 La parte 78 del gas 76 secundario puede ser una parte dividida de la corriente 76 secundaria formada a partir de la separación de la corriente 62 con bajo contenido de dióxido de carbono y, por lo tanto, tiene la misma composición que la corriente 76 secundaria formada a partir de la separación de la corriente 62 con bajo contenido de dióxido de carbono. Tal como se usa en la presente memoria, una "parte dividida" de una corriente es una parte que tiene la misma composición química que la corriente a partir de la cual fue tomada.

45 45 Al introducir el gas secundario de nuevo en la corriente de proceso para su procesamiento subsiguiente, el carbono adicional en la corriente puede ser convertido en dióxido de carbono y retirado mediante la etapa de lavado. Cualquier gas secundario desde el separador que es reciclado de nuevo a la corriente de alimentación de proceso reduce el CO<sub>2</sub> emitido desde el procedimiento general de producción de hidrógeno.

50 50 Entre el 50% y el 98% en volumen del gas 76 secundario formado por la separación de la corriente 62 con bajo contenido de dióxido de carbono en el separador 70 puede ser introducido en la corriente 10, 12 y/o 14 de proceso. La cantidad de CO<sub>2</sub> emitida desde el procedimiento de producción de hidrógeno puede ser reducida de manera eficaz aumentando la cantidad de gas secundario que es reciclado de nuevo a la corriente de alimentación de proceso.

55 55 El procedimiento comprende además quemar un gas 110 de combustión que comprende una parte del producto 72 de gas que contiene hidrógeno, una parte 77 del gas 76 secundario y, opcionalmente, un combustible 18 complementario en el horno 100 de reformado externo a la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador para suministrar energía para hacer reaccionar metano y vapor de agua en el interior de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador. El gas 110 de combustión es retirado del horno 100 de reformado y, debido a que el gas 74 de combustión comprende hidrógeno en una cantidad mayor que los hornos

de reformado convencionales, el gas de combustión contendrá una cantidad reducida de dióxido de carbono en comparación con los hornos de reformado convencionales. El combustible 18 suplementario se denomina, frecuentemente, combustible de ajuste y puede ser, por ejemplo, gas natural. La parte del producto 72 de gas que contiene hidrógeno y la parte del gas 76 secundario pueden ser partes divididas de los gases respectivos.

- 5 La cantidad de las emisiones de dióxido de carbono en el gas 110 de combustión puede ser ajustada por la cantidad de producto 72 de gas que contiene hidrógeno, la cantidad de gas 76 secundario y la cantidad de combustible 18 suplementario que se usan como combustible.
- 10 Para el caso en el que la mayor parte del gas 76 secundario es reciclada a la corriente de proceso y el gas 74 de combustión consiste esencialmente en el producto 72 de gas que contiene hidrógeno, las emisiones de dióxido de carbono en el gas 110 de combustión se reducirán sustancialmente. El gas de combustión puede comprender entre el 90% en volumen y aproximadamente el 98% en volumen de producto 72 de gas que contiene hidrógeno. Para propósitos prácticos, al menos una parte del gas 76 secundario es usada como combustible 74 para prevenir la 15 acumulación de gases inertes (por ejemplo, N<sub>2</sub> y Ar) en las corrientes de proceso.

La Figura 2 y la Figura 3 muestran características opcionales adicionales, por ejemplo un denominado reformador 80 previo, un reformador 20 de oxígeno secundario y un segundo reactor 50 de desplazamiento.

- 20 Un reformador previo se define en la presente memoria como cualquier recipiente sin llama que convierte la materia prima de hidrocarburo mediante reacción con vapor de agua sobre un catalizador con o sin calentamiento. Un reformador previo puede ser un reactor adiabático de lecho fijo. Un reformador previo puede ser un reactor tubular. Generalmente, un reformador previo emplea un tipo de catalizador diferente que un reformador primario, por ejemplo, un catalizador de alta actividad con alto contenido de níquel. Las temperaturas en un reformador 25 previo pueden estar comprendidas en el intervalo de aproximadamente 400° C a aproximadamente 600° C. El calor para un reformador previo puede ser proporcionado a partir de los gases de escape desde un reformador u otra fuente, pero se caracteriza por la falta de calentamiento directo por una llama de combustión. Un reformador previo y un reformador pueden estar conectados físicamente.
- 30 Tal como se muestra en la Figura 2 y la Figura 3, antes de introducir la corriente 10 de proceso en la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador, el procedimiento puede comprender, además, introducir la corriente 14 procedimiento que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en el reactor 80 y hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo y vapor de agua en la corriente 14 de proceso en presencia de un catalizador 84 de 35 reformado en un reactor sin llama (reformador previo) a una temperatura comprendida entre 400° C y 600° C y a una presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) antes de introducir la corriente 10 de proceso que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador.

- 40 Tal como se usa en la presente memoria, la "corriente de proceso" incluye la corriente que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo aguas arriba del reformador 80 previo opcional, si está presente, a la salida desde la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador, donde se convierte en la "corriente de reformado". En el caso en el que el reformador 80 previo opcional no está presente, la corriente de proceso incluye la corriente que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo aguas arriba de la entrada de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador a la salida de la pluralidad de tubos reformadores que 45 contienen catalizador.

- 50 La composición de hidrocarburos puede variar conforme se hace reaccionar la corriente 10, 14 de proceso. Por ejemplo, el al menos un hidrocarburo puede incluir inicialmente propano y butano y, después de la reacción en un reformador previo, el al menos un hidrocarburo en la corriente de proceso puede ser metano.

- 55 El catalizador 84 de reformado puede ser cualquier catalizador de reformado adecuado conocido en la técnica para el denominado "reformado previo". "Reformado previo" es una expresión usada para describir el reformado antes de la etapa de reformado principal, por ejemplo, en un reformador con llama. Los catalizadores para el reformado previo están disponibles comercialmente. Debido a que los artículos "un" y "el" significan uno o más, pueden usarse más de un reformador previo y más de un catalizador de reformado.

- 60 El catalizador 84 de reformado puede comprender al menos un metal seleccionado de entre un grupo que comprende níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y sus mezclas.

- 60 Los catalizadores de reformado adecuados para el reformado previo se describen en las patentes US 4.105.591,

US 3.882.636, US 3.988.425, GB 969.637, GB 1.150.066 y GB 1.155.843.

El catalizador 84 de reformado puede presentar una amplia diversidad de formas, por ejemplo gránulos cilíndricos, anillos Raschig, catalizador conformados con múltiples orificios, etc., u otra forma conocida en la técnica. El tamaño del catalizador puede estar comprendido entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 15 mm de diámetro. La longitud del catalizador puede estar comprendida entre aproximadamente 3 mm y 10 mm. El tamaño ideal para una aplicación determinada depende de una serie de factores que incluyen la forma del catalizador y la carga de níquel, la temperatura de funcionamiento, presión y composición de la alimentación, y la caída de presión permisible. Un catalizador conformado con múltiples orificios con un diámetro comprendido en el intervalo de 5 mm a 25 mm y una relación de altura a diámetro de 0,5 a 1,2 será adecuado para el catalizador 102 de reformado. Una persona con conocimientos en la materia es capaz de seleccionar un catalizador adecuado con una forma adecuada para el catalizador 84 de reformado.

El catalizador 84 de reformado puede ser también un catalizador de relleno estructurado en el que el catalizador es aplicado como un revestimiento delgado sobre un relleno estructurado. El relleno estructurado es conocido en la técnica. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "relleno estructurado" significa una guía de flujo que tiene una pluralidad de pasajes sustancialmente paralelos. Sustancialmente paralelos significa paralelos dentro de las tolerancias de fabricación. Davidson, US Pat. N° 4.340.501 describe una estructura en un recipiente de reactor en la que el fluido se pone en contacto, de manera intermitente pero controlable, con las paredes de los recipientes.

Tal como se muestra en la Figura 2 y la Figura 3, una parte del gas 76 secundario puede ser reciclada de nuevo al reactor 80. La corriente 14 de proceso puede comprender una parte del gas 76 secundario.

La Figura 2 y la Figura 3 muestran también un reactor 20 de reformado secundario opcional situado en el procedimiento entre la pluralidad de tubos 104 que contienen catalizador y el reactor 40 de desplazamiento. El procedimiento puede comprender además introducir un gas 26 rico en oxígeno en la corriente 12 de reformado después de retirar la corriente 12 de reformado de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador para oxidar parcialmente la corriente de reformado, y hacer reaccionar la corriente 12 de reformado parcialmente oxidada en presencia de un catalizador 24 de reformado en el reactor 20 de reformado secundario bajo condiciones de reacción suficientes para formar productos de reacción que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente 22 de reformado. El gas 26 rico en oxígeno puede ser introducido en la corriente 12 de reformado antes del reactor 20 o puede ser introducida en la corriente 12 de reformado en el reactor 20, por ejemplo, a través de un quemador.

Los reactores de reformado secundarios son bien conocidos en la técnica y se usan ampliamente para la producción de amoníaco y metanol. Los reactores de reformado secundarios son recipientes refractarios alineados con uno o más quemadores y un lecho de catalizador de reformado. El calor requerido para la reacción de reformado es proporcionado por la oxidación parcial (combustión) de una parte de la alimentación.

El efluente del reformador primario es alimentado al reactor de reformado secundario donde es mezclado con el oxígeno alimentado a través de un quemador. Las reacciones de oxidación parcial se producen en una zona de combustión próxima o justo debajo del quemador. A continuación, la mezcla parcialmente oxidada pasa a través de un lecho de catalizador, donde la mezcla es equilibrada de manera sustancialmente termodinámica sobre el catalizador de reformado.

La patente US N° 3.479.298 describe un reformador secundario para la producción de un gas que contiene hidrógeno, y describe que si se usa oxígeno en lugar de aire, el gas de proceso que abandona el reformador secundario es un gas adecuado para un tratamiento adicional para producir metanol o hidrógeno de alta pureza.

Tindall et al., "Alternative technologies to steam-methane reforming", Hydrocarbon Processing, pp. 75-82, Noviembre de 1995, describen también un reformador de oxígeno secundario para la producción de hidrógeno.

Tal como se usa en la presente memoria, un gas rico en oxígeno es un gas que tiene oxígeno a una concentración de oxígeno comprendida entre el 98% en volumen y el 100% en volumen, por ejemplo, oxígeno de calidad industrial. El oxígeno es añadido en una cantidad para la combustión incompleta de cualquier hidrocarburo en la corriente de reformado. La corriente 22 resultante es rica en hidrógeno y monóxido de carbono.

El catalizador 24 de reformado puede ser cualquier catalizador de reformado con vapor de agua de tipo alimentación de gas, convencional, adecuado para promover la reacción de metano y vapor de agua para producir hidrógeno. Los catalizadores de reformado adecuados típicos incluyen catalizadores de níquel, tales como níquel

y/o óxido de níquel soportado sobre un soporte, tal como alúmina. Generalmente, el catalizador de níquel contiene del 8 al 30 por ciento en peso de níquel calculado como NiO y puede contener además otros metales o promotores de compuestos de metal. Los catalizadores adecuados pueden ser seleccionados fácilmente por una persona con conocimientos en la materia.

- 5 Las condiciones de reacción suficientes para formar productos de reacción en el reactor 20 de reformado secundario incluyen una temperatura comprendida entre 800° C y 1.200° C o entre 900° C y 1.100° C, y una presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa).
- 10 Tal como se muestra en la Figura 2 y en la Figura 3, una parte 78 del gas 76 secundario puede ser introducida en la corriente 10, 14 de proceso en una ubicación aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador y/o en la corriente 12 de reformado en una ubicación aguas arriba del reactor 20 de reformado secundario. La parte 78 del gas 76 secundario puede ser introducida en una de las ubicaciones o puede ser subdividida e introducida en dos o más ubicaciones. Por ejemplo, la parte 78 del gas 76 secundario puede ser introducida en la corriente 10 de proceso justo aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador. De manera alternativa, la parte 78 del gas 76 secundario puede ser dividida de manera que una primera parte es introducida en el vapor de agua 10 de proceso en una ubicación aguas arriba de la pluralidad de los tubos reformadores que contienen catalizador y una segunda parte de gas secundario es introducida en la corriente 12 de reformado aguas arriba del reactor 20 de reformado secundario. La corriente 12 de reformado 20 puede comprender al menos una parte del gas 76 secundario.

No todo el gas 76 secundario será reciclado a la corriente de proceso y/o la corriente de reformado. Otra parte 77 de la corriente secundaria es introducida en la corriente 74 de gas de combustión, tal como se muestra en las Figuras 1-3. Esta otra parte 77 puede ser requerida para purgar el procedimiento de gases inertes (por ejemplo, N<sub>2</sub> y Ar).

Tal como se muestra en la Figura 2 y la Figura 3, el procedimiento puede comprender introducir un gas 28 de alimentación en la corriente 12 de reformado después de retirar la corriente 12 de reformado de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador. El gas 28 de alimentación comprende al menos un hidrocarburo y, opcionalmente, vapor de agua. El al menos un hidrocarburo se selecciona de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano. La adición de vapor de agua es opcional en el caso en el que una cantidad adecuada de vapor de agua permanece desde el reformador primario. El procedimiento puede comprender además introducir un gas 26 rico en oxígeno en la corriente de reformado después de retirar la corriente de reformado de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador para oxidar parcialmente la corriente de reformado. A continuación, el procedimiento puede comprender hacer reaccionar la corriente de reformado parcialmente oxidada en presencia del catalizador 24 de reformado en el reactor 20 de reformado secundario bajo condiciones de reacción suficientes para formar productos de reacción que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente 12 de reformado.

- 40 El gas 28 de alimentación puede ser introducido en la corriente 12 de reformado antes de que la mezcla resultante sea introducida en el reactor 20 de reformado secundario. El gas 28 de alimentación puede ser introducido en la corriente 12 de reformado en el reactor 20 secundario. Típicamente, el gas rico en oxígeno será introducido en el reactor 20 secundario separado del gas 28 de alimentación y la corriente 12 de reformado.
- 45 La fuente de hidrocarburos para el gas 28 de alimentación puede ser la misma que la fuente de hidrocarburos para la corriente 10, 14 de proceso.

50 El beneficio de proporcionar un gas de alimentación que comprende al menos un hidrocarburo y hacer reaccionar el gas de alimentación en el reactor 20 de reformado secundario es que el tamaño del horno 100 de reformado y, correspondientemente, la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador, será más pequeño. Una persona con conocimientos en la materia puede optimizar adecuadamente el tamaño y la cantidad de materia prima procesada en el horno 100 de reformado y el reactor 20 de reformado secundario. Otro beneficio es que los requisitos de combustible en el reformador primario se reducen.

- 55 Tal como se muestra en la Figura 2 y en la Figura 3, el procedimiento puede incluir un segundo reactor 50 de desplazamiento. La segunda corriente 42 de proceso retirada del reactor 40 de desplazamiento puede ser desplazada adicionalmente en el segundo reactor 50 de desplazamiento. La segunda corriente de proceso puede ser enfriada adecuadamente antes de ser introducida en el segundo reactor 50 de desplazamiento. A continuación, el procedimiento puede comprender además hacer reaccionar monóxido de carbono y vapor de agua en la segunda corriente 42 de proceso en presencia de catalizador 54 de desplazamiento a una temperatura comprendida entre 190° C y 300° C y una presión comprendida entre 2 y 50 atmósferas (entre 0,2 y 5 MPa) para

54  
5 formar dióxido de carbono e hidrógeno en la segunda corriente 52 de proceso. El catalizador de desplazamiento 54  
puede comprender cobre. Los catalizadores adecuados pueden ser seleccionados fácilmente por una persona con  
conocimientos en la materia. Esta etapa de procedimiento adicional, si se incluye, se llevaría a cabo antes de la  
etapa de lavado de la segunda corriente 52 de proceso.

5  
10 Esta secuencia de dos etapas de reacción de desplazamiento puede ser un desplazamiento a alta temperatura  
seguido por un desplazamiento a baja temperatura. El desplazamiento a alta temperatura se lleva a cabo usando  
un catalizador de desplazamiento basado en hierro a una temperatura comprendida entre 310° C y 500° C o entre  
310° C y 400° C. El desplazamiento a baja temperatura se lleva a cabo usando un catalizador de desplazamiento  
que comprende cobre y, opcionalmente, óxido de zinc a una temperatura comprendida entre 190° C y 300° C.

15 Tal como se usa en la presente memoria, la "segunda corriente de proceso" incluye la corriente que comprende  
dióxido de carbono, hidrógeno, monóxido de carbono y metano desde la salida del reactor de desplazamiento  
aguas arriba de la salida del lavador donde una parte se convierte en la "corriente con bajo contenido de dióxido de  
carbono".

#### EJEMPLOS

20 La presente invención se entenderá mejor con referencia a los ejemplos siguientes, que pretenden ilustrar, pero no  
limitar, el alcance de la invención; estando definida la invención por las reivindicaciones.

25 Todos los ejemplos siguientes fueron simulados usando Aspen Plus®. Los resultados se normalizan para una  
salida de producto de hidrógeno desde el procedimiento de producción de hidrógeno de 100.000 Nm<sup>3</sup>/h. La salida  
del producto de hidrógeno es el hidrógeno total producido menos cualquier cantidad usada para la combustión en  
el reformador. Se supone que los lavadores 60 y 260 tienen una eficacia de retirada de CO<sub>2</sub> del 100%. También se  
elimina el agua en el lavador.

La composición del gas 76, 276 secundario se basa en un absorbedor de oscilación de presión. No se usó ningún  
reformador previo en ninguno de los ejemplos.

30 Se supuso que el gas natural contenía el 98% en moles CH<sub>4</sub> y el 2% en moles N<sub>2</sub>.

#### Ejemplo 1

35 La Figura 4 ilustra un diagrama de flujo de procedimiento para un procedimiento de producción de hidrógeno de la  
técnica anterior. Se usa un reactor 240 de desplazamiento de alta temperatura. El combustible para el reformador  
es proporcionado mediante gas 276 secundario y combustible de ajuste de gas natural. No se usa hidrógeno como  
combustible y ninguno de los gases secundarios es reciclado de nuevo a la corriente de proceso. Los resultados se  
resumen en la Tabla 1.

40 Se calcularon las emisiones de CO<sub>2</sub> de 16.167 Nm<sup>3</sup>/h para una salida de producto de hidrógeno de 100.000 Nm<sup>3</sup>/h.  
El gas de combustión CO<sub>2</sub> es de aproximadamente el 40% de la alimentación CH<sub>4</sub>. El equilibrio del 60% es retirado  
en el lavador 260. Para facilitar la comparación con otros casos, la relación molar de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la  
salida de producto de hidrógeno (100.000 Nm<sup>3</sup>/h) se muestra en la Tabla 1. La relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> para este  
caso base es de 0,162.

45

TABLA 1	
Corriente	Sin reciclaje
Producto de gas que contiene H <sub>2</sub> usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	0
CO <sub>2</sub> en gas de combustión (Nm <sup>3</sup> /h)	16.167
Gas secundario reciclado (Nm <sup>3</sup> /h)	0
Gas secundario usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	28.957
Régimen de funcionamiento de reformador (kW)	106.658
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0,162
Fracción molar N <sub>2</sub> en reciclado	0,027
Alimentación de CH <sub>4</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	40.499

#### Ejemplo 2

50 El Ejemplo 2 se basa en el diagrama de flujo de procedimiento mostrado en la Figura 1. El combustible para hacer  
funcionar el reformador 100 es proporcionado por el gas 76 secundario y el producto 72 de gas que contiene  
hidrógeno. La cantidad de gas secundario y gas que contiene hidrógeno depende de la cantidad de gas secundario

reciclado a la corriente de proceso. No se usa combustible de ajuste de gas natural. Se usa un reactor 40 de desplazamiento de alta temperatura. En la Tabla 2 se resumen varios casos que representan diversas cantidades de reciclaje de los gases 76 secundarios devueltos a la corriente 10 de proceso aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador.

- 5 La Tabla 2 muestra el efecto del reciclaje de subproductos sobre la relación molar de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la salida del producto de hidrógeno. Con el 98% de gas secundario reciclado, la relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se reduce a 0,013 en comparación con 0,162 para el Ejemplo 1.
- 10 Para este caso, pequeñas cantidades de reciclaje de gas secundario no parecen mejorar mucho la relación molar de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la salida de producto de hidrógeno. Sin embargo, con niveles más altos de reciclaje de gas secundario y usando hidrógeno como combustible de ajuste, las emisiones de CO<sub>2</sub> pueden ser reducidas en un orden de magnitud.
- 15 Con el 98% de reciclaje de gas secundario, el contenido de N<sub>2</sub> del gas de reciclaje es del 34% en moles. Esto representa una gran cantidad de N<sub>2</sub> que circula en el bucle de proceso, y la potencia de compresión para el sistema se incrementará como resultado. El régimen de funcionamiento del reformador aumenta también con la cantidad de flujo de reciclaje. Con un capital adicional, puede hacerse que esta corriente realice un intercambio de calor para crear el vapor de agua que se producirá con bajas emisiones de CO<sub>2</sub>. Esto contrasta con las calderas con llama, que generan emisiones de CO<sub>2</sub> sustanciales.
- 20

TABLA 2

Corriente	Sin reciclaje	50% de reciclaje de gas secundario	90% de reciclaje de gas secundario	98% de reciclaje de gas secundario
Producto de gas que contiene H <sub>2</sub> usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	6.466	25.815	65.108	88.298
CO <sub>2</sub> en gas de combustión (Nm <sup>3</sup> /h)	15.081	12.000	5.112	1.302
Gas secundario reciclado (Nm <sup>3</sup> /h)	0	21.573	74.842	136.406
Gas secundario usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	30.661	21.571	8.315	2.784
Régimen de funcionamiento de reformador (kW)	113.451	126.056	158.178	182.204
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0,151	0,120	0,051	0,013
Fracción molar N <sub>2</sub> en reciclado	0,027	0,039	0,109	0,343
Alimentación de CH <sub>4</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	40.499	42.187	45.353	47.883

- 25 Ejemplo 3  
El Ejemplo 3 se basa en el diagrama de flujo de procedimiento mostrado en la Figura 1 y es similar al Ejemplo 2, excepto que se usa un reactor de desplazamiento de baja temperatura junto con el reactor de desplazamiento de alta temperatura. Todo el combustible de ajuste es proporcionado por el producto de gas que contiene hidrógeno.
- 30 Los resultados se resumen en la Tabla 3 para diversas cantidades de reciclaje del gas secundario devueltas a la corriente de proceso aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador.

TABLA 3

Corriente	Sin reciclaje	50% de reciclaje de gas secundario	90% de reciclaje de gas secundario	98% de reciclaje de gas secundario
Producto de gas que contiene H <sub>2</sub> usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	11.752	32.128	68.683	86.388
CO <sub>2</sub> en gas de combustión (Nm <sup>3</sup> /h)	10.322	7.901	2.844	605
Gas secundario reciclado (Nm <sup>3</sup> /h)	0	17.913	54.807	101.108
Gas secundario usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	26.635	17.913	6.090	2.063
Régimen de funcionamiento de reformador (kW)	114.489	128.316	157.495	175.840

(Cont.)

CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0,103	0,079	0,028	0,006
Fracción molar N <sub>2</sub> en reciclado	0,031	0,048	0,148	0,455
Alimentación de CH <sub>4</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	41.314	42.561	45.200	47.055

5 Los resultados muestran que el uso de un reactor de desplazamiento de baja temperatura es eficaz para reducir la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub>. En comparación con el Ejemplo 2, las emisiones de CO<sub>2</sub> son menores para cada cantidad respectiva de reciclaje de gas secundario.

10 La Tabla 3 muestra el efecto del reciclaje de subproductos sobre la relación molar de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la salida del producto de hidrógeno. Con el 98% del gas secundario reciclado, la relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se reduce a 0,006, que es sustancialmente menor que el Ejemplo 1, en el que la relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> era de 0,162.

15 En general, hay una mayor recuperación de CO<sub>2</sub>, menos emisiones de CO<sub>2</sub>, un menor régimen de funcionamiento del reformador y volúmenes más pequeños de gas reciclado en comparación con los porcentajes respectivos de reciclaje de gas secundario en el Ejemplo 2.

15 Ejemplo 4

20 El Ejemplo 4 se basa en el diagrama de flujo de procedimiento mostrado en la Figura 2 y es similar al del Ejemplo 3, excepto que se usa un reformador de oxígeno secundario. Se supone que el oxígeno para el reformador 20 de oxígeno secundario es 99% vol de O<sub>2</sub> y 1% vol de Ar. Todo el combustible de ajuste es proporcionado por el producto de gas que contiene hidrógeno.

25 Los resultados se resumen en la Tabla 4 para diversas cantidades de reciclaje del gas secundario devuelto a la corriente de proceso aguas arriba de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador.

30 La Tabla 4 muestra el efecto del reciclaje de subproductos sobre la relación molar de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la salida del producto de hidrógeno. Con el 98% del gas secundario reciclado, la relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se reduce a 0,0003, que es sustancialmente menor que el Ejemplo 1, en el que la relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> era de 0,162.

35 Con el reformador secundario de oxígeno, el deslizamiento de metano es muy bajo e incluso sin una corriente de reciclado, la emisión de CO<sub>2</sub> es casi tan baja como en el Ejemplo 2 con el 98% de reciclaje de gas secundario.

40 Esta configuración tiene un régimen de funcionamiento del reformador bajo y bajos requerimientos de alimentación de metano, pero tiene un requerimiento de oxígeno.

35 En general, hay una mayor recuperación de CO<sub>2</sub>, menos emisiones de CO<sub>2</sub>, menor régimen de funcionamiento del reformador y volúmenes más pequeños de gas reciclado en comparación con los porcentajes respectivos de reciclaje de secundario en los Ejemplos 2 y 3.

TABLA 4

Corriente	Sin reciclaje	50% de reciclaje de gas secundario	90% de reciclaje de gas secundario	98% de reciclaje de gas secundario
Producto de gas que contiene H <sub>2</sub> usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	23.200	31.441	39.960	47.078
CO <sub>2</sub> en gas de combustión (Nm <sup>3</sup> /h)	1.524	832	176	32
Gas secundario reciclado (Nm <sup>3</sup> /h)	0	10.921	28.101	72.796
Gas secundario usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	19.557	10.922	3.123	1.485

(Cont.)

Régimen de funcionamiento de reformador (kW)	84.338	82.812	83.439	94.070
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0,015	0,008	0,002	0,0003
Fracción molar N <sub>2</sub> en reciclado	0,043	0,078	0,274	0,597
Fracción molar Ar en reciclado	0,007	0,013	0,048	0,106
Requisito de O <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	13.261	14.118	14.984	15.702
Alimentación de CH <sub>4</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	42.166	42.366	42.838	44.518

## Ejemplo 5

5 El Ejemplo 5 se basa en el diagrama de flujo de procedimiento mostrado en la Figura 3 y es similar al del Ejemplo 4, excepto que el gas secundario es reciclado al reformador de oxígeno secundario en lugar del reciclaje al reformador 100 primario. Se supone que el oxígeno para el reformador 20 de oxígeno secundario contiene el 99% vol de O<sub>2</sub> y el 1% vol de Ar. Todo el combustible de ajuste es proporcionado por el producto de gas que contiene hidrógeno.

10 Los resultados se resumen en la Tabla 5 para diversas cantidades de reciclaje del gas secundario de vuelta a la corriente de proceso aguas abajo de la pluralidad de tubos 104 reformadores que contienen catalizador y aguas arriba del reformador 20 de oxígeno secundario.

15 La Tabla 5 muestra el efecto del reciclaje de subproductos sobre la relación molar de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la salida del producto de hidrógeno. Con el 98% del gas 76 secundario reciclado, la relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se reduce a 0,0003, que es sustancialmente menor que la del Ejemplo 1, donde la relación molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> era de 0,162. Los resultados no son muy diferentes a los del Ejemplo 4, salvo que el requisito de oxígeno es mayor y la alimentación de gas natural es mayor. Con una integración apropiada de un intercambiador de calor, se puede generar más vapor de agua. Este vapor de agua será producido con muy bajas emisiones de CO<sub>2</sub> en comparación con una caldera con llama.

20 Con el reformador de oxígeno secundario, el deslizamiento de metano es muy bajo e incluso sin una corriente de reciclaje, la emisión de CO<sub>2</sub> es casi tan baja como en el Ejemplo 2 con el 98% de reciclaje de gas secundario.

25 En general, hay una mayor recuperación de CO<sub>2</sub>, menos emisiones de CO<sub>2</sub>, menor régimen de funcionamiento del reformador y volúmenes más pequeños de gas reciclado en comparación con los respectivos porcentajes de reciclaje de gas secundario en los Ejemplos 2 y 3.

30

TABLA 5

Corriente	Sin reciclaje	50% de reciclaje de gas secundario	90% de reciclaje de gas secundario	98% de reciclaje de gas secundario
Producto de gas que contiene H <sub>2</sub> usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	23.200	32.779	42.082	46.471
CO <sub>2</sub> en gas de combustión (Nm <sup>3</sup> /h)	1.524	838	173	27
Gas secundario reciclado (Nm <sup>3</sup> /h)	0	11.031	28.611	76.310
Gas secundario usado como combustible (Nm <sup>3</sup> /h)	10.557	11.032	3.179	1.557
Régimen de funcionamiento de reformador (kW)	84.338	85.669	87.695	92.817

(Cont.)

CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0,015	0,008	0,002	0,0003
Fracción molar N <sub>2</sub> en reciclado	0,043	0,078	0,276	0,593
Fracción molar Ar en reciclado	0,007	0,013	0,05	0,127
Requisito de O <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	13.261	14.333	15.935	19.805
Alimentación de CH <sub>4</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	42.166	42.832	43.845	46.406

Aunque la presente invención ha sido descrita como realizaciones o ejemplos específicos, no se limita a los mismos, sino que puede ser cambiada o modificada a cualquiera de diversas formas diferentes sin apartarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un producto (72) de gas que contiene hidrógeno, que comprende:

- 5 (a) introducir una corriente (10) de proceso que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en una pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador en un horno (100) reformador y hacer reaccionar la corriente de proceso en el interior de la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador a una primera temperatura comprendida entre 700° C y 1.000° C y una primera presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa (entre 2 y 50 atmósferas) para formar una corriente (12) de reformado que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, metano y vapor de agua y retirar la corriente (12) de reformado de la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador;
- 10 (b) hacer reaccionar la corriente (12, 32) de reformado en presencia de un catalizador (44) de desplazamiento a una segunda temperatura comprendida entre 190° C y 500° C y una segunda presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa (entre 2 y 50 atmósferas) para formar una segunda corriente (42) de proceso que comprende dióxido de carbono, hidrógeno, monóxido de carbono y metano;
- 15 (c) lavar la segunda corriente (42) de proceso con una corriente (64) de lavado para formar una corriente (62) con bajo contenido de dióxido de carbono y una corriente (66) de lavado cargada con dióxido de carbono;
- 20 (d) separar la corriente (62) con bajo contenido de dióxido de carbono para formar el producto (72) de gas que contiene hidrógeno y un gas (76) secundario que comprende metano y monóxido de carbono;
- (e) introducir una parte del gas (76) secundario en la corriente (10, 14) de proceso en una ubicación aguas arriba de la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador y/o en la corriente (12) de reformado en una ubicación aguas arriba de un catalizador (24) de reformado en un reactor (20) de reformado secundario; y
- 25 (f) quemar un gas (74) de combustión que comprende una parte del producto (72) de gas que contiene hidrógeno, una parte (77) del gas (76) secundario, y, opcionalmente, un combustible (18) complementario en el horno (100) de reformado externo a la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador para suministrar energía para hacer reaccionar la corriente de proceso en el interior de la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador, y retirar un gas (110) de combustión del horno (100) reformador.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que entre el 50% y el 98% en volumen del gas (76) secundario formado en la etapa (d) es introducido en la corriente (10, 14) de proceso en la etapa (e).

35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además:

hacer reaccionar la corriente (14) de proceso en presencia de un segundo catalizador (84) de reformado en un reactor (80) sin llama a una tercera temperatura comprendida entre 425° C y 600° C y una tercera presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa (entre 2 y 50 atmósferas) para formar dióxido de carbono e hidrógeno en la corriente (10, 14) de proceso antes de introducir la corriente (10) de proceso en la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador.

40 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la parte del gas (76) secundario es introducida en la corriente (14) de proceso aguas arriba del reactor (80) sin llama.

45 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además:

50 introducir un gas (26) rico en oxígeno en la corriente (12) de reformado después de retirar la corriente (12) de reformado de la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador para oxidar parcialmente la corriente de reformado; y  
hacer reaccionar la corriente (12) de reformado parcialmente oxidada en presencia del catalizador (24) de reformado en el reactor (20) de reformado secundario en condiciones de reacción suficientes para formar productos de reacción que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente (22) de reformado antes de hacer reaccionar la corriente (32) de reformado en presencia del catalizador (44) de desplazamiento.

55 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además:

60 introducir un gas (28) de alimentación que comprende al menos un hidrocarburo y, opcionalmente, vapor de agua en la corriente (12) de reformado después de retirar la corriente (12) de reformado de la pluralidad de

- 5       tubos (104) reformadores que contienen catalizador, en el que el al menos un hidrocarburo se selecciona de entre el grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano; introducir un gas (26) rico en oxígeno en la corriente (12) de reformado después de retirar la corriente (12) de reformado de la pluralidad de tubos (104) reformadores que contienen catalizador para oxidar parcialmente la corriente (12) de reformado; y
- 10      hacer reaccionar la corriente (12) de reformado parcialmente oxidada en presencia del catalizador (24) de reformado en el reactor (20) de reformado secundario en condiciones de reacción suficientes para formar productos de reacción que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno en la corriente (12) de reformado antes de hacer reaccionar monóxido carbono y vapor de agua en la corriente (32) de reformado en presencia del catalizador (44) de desplazamiento.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la parte del gas (76) secundario es introducida en la corriente (12) de reformado en la ubicación aguas arriba del reactor (20) de reformado secundario.
- 15      8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador (44) de desplazamiento comprende óxido de hierro y la segunda temperatura está comprendida entre 310° C y 500° C.
- 20      9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador (44) de desplazamiento comprende óxido de hierro y la segunda temperatura está comprendida entre 310 y 400° C.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador (44) de desplazamiento comprende cobre y la segunda temperatura está comprendida entre 200° C y 400° C.
- 25      11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador (44) de desplazamiento comprende cobre y la segunda temperatura está comprendida entre 200 y 350° C.
12. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, que comprende además:
- 30      hacer reaccionar la segunda corriente (42) de proceso en presencia de un segundo catalizador (54) de desplazamiento a una cuarta temperatura comprendida entre 190° C y 300° C y a una cuarta presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa (entre 2 y 50 atmósferas) para formar dióxido de carbono e hidrógeno en la segunda corriente (52) de proceso antes de la etapa de lavado de la segunda corriente (52) de proceso.
- 35      13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el segundo catalizador (54) de desplazamiento comprende cobre.
- 40      14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el gas (74) de combustión comprende entre el 30% en volumen y el 98% en volumen de producto (72) de gas que contiene hidrógeno y entre el 2% en volumen y el 70% en volumen de gas (76) secundario.

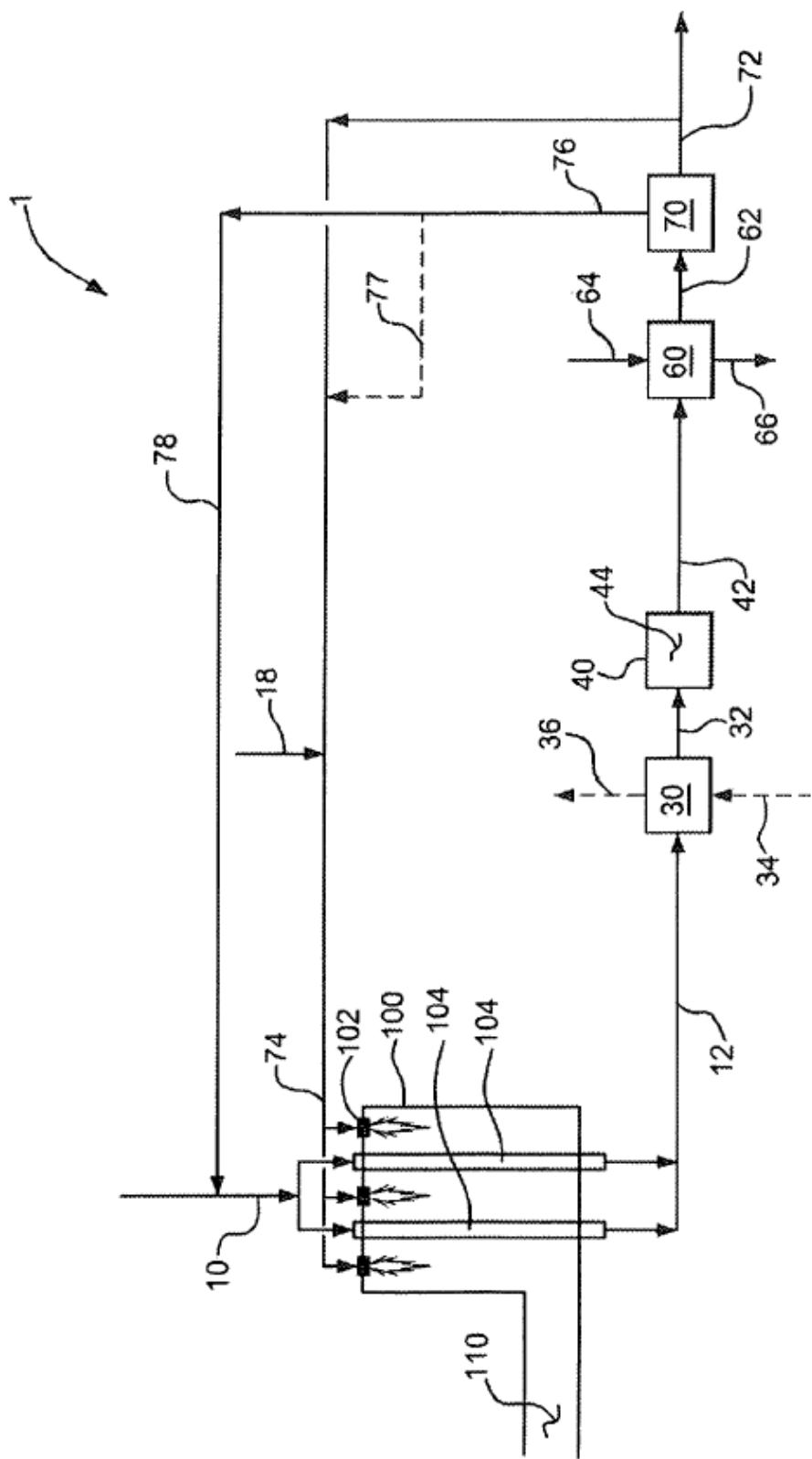


FIG. 1

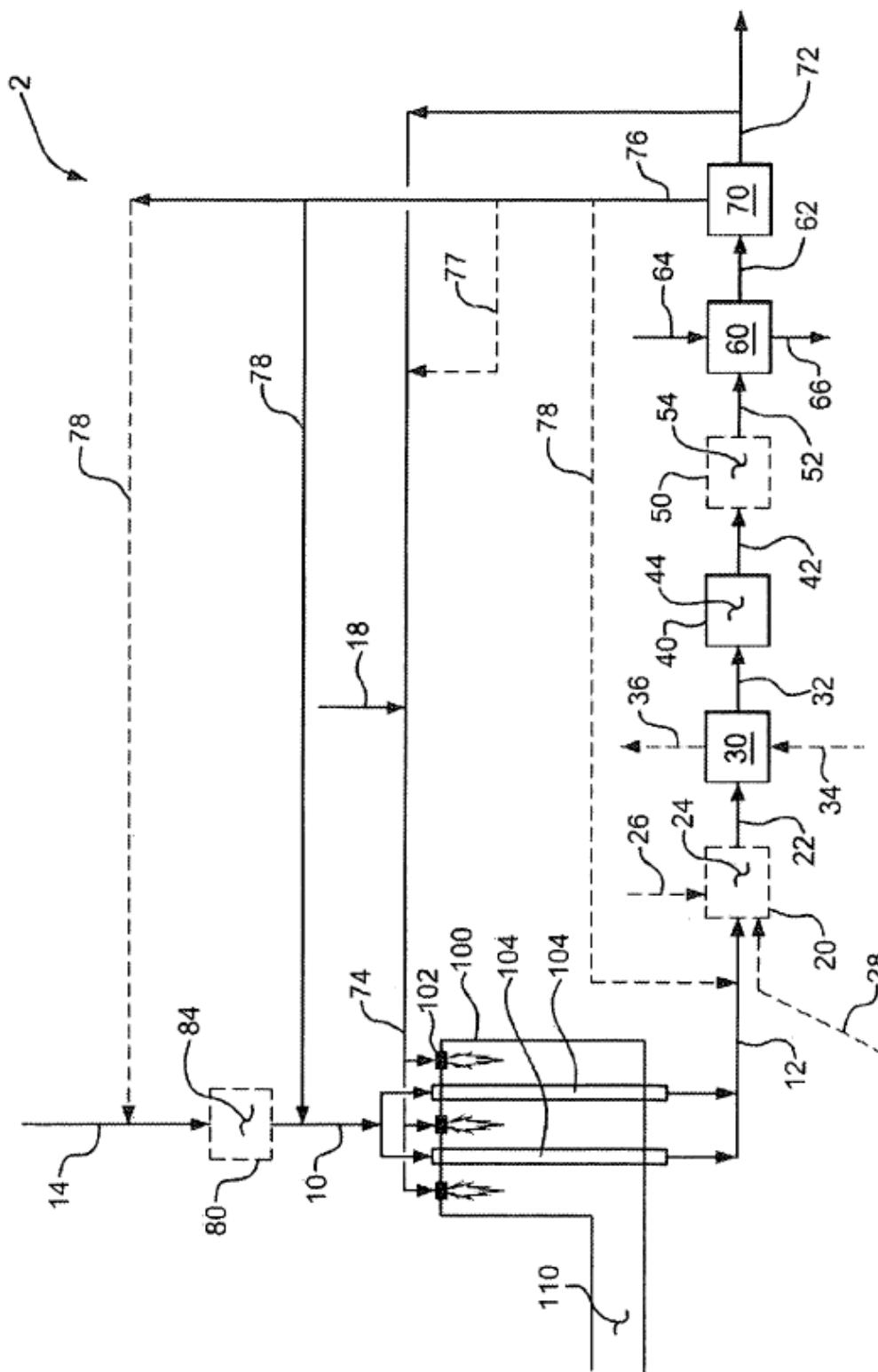
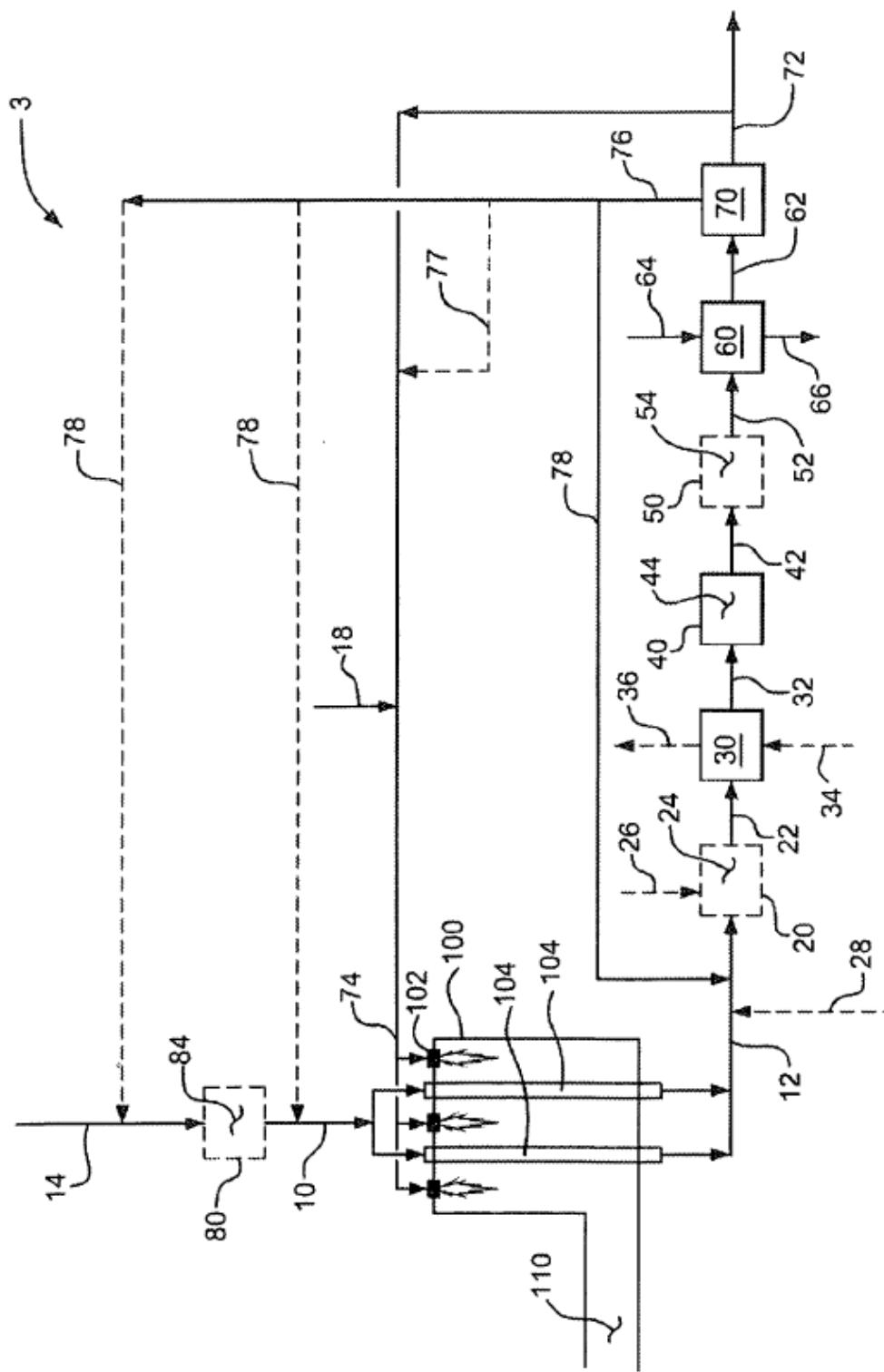


FIG. 2



3  
EIG

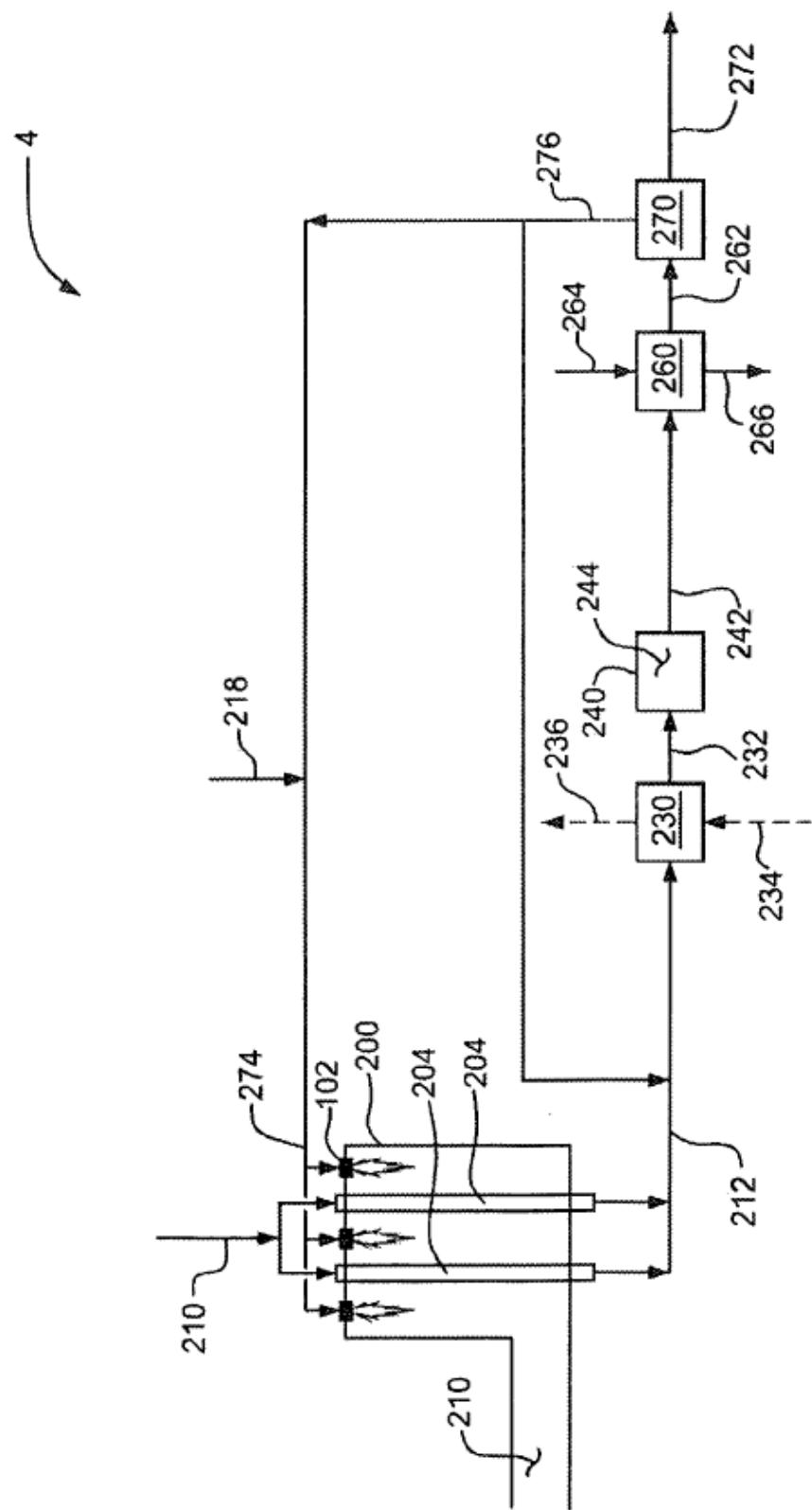


FIG. 4  
Técnica anterior