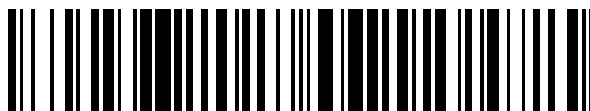


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 806**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009** **E 09155085 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015** **EP 2103569**

54 Título: **Método de reformado de hidrocarburo con vapor con exportación de vapor limitada**

30 Prioridad:

17.03.2008 US 37195 P

16.05.2008 US 122160

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUVELIOGLU, GALIP HAKAN;
GENKIN, EUGENE S.;
SCOTT, KERRY ANDREW y
ZAGNOLI, DAVID ANTHONY

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 541 806 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de reformado de hidrocarburo con vapor con exportación de vapor limitada

- 5 La presente invención se refiere a un método para generar hidrógeno y/o gas de síntesis por reformado de hidrocarburo con vapor junto con la generación de vapor usando el calor residual del proceso de reformado de hidrocarburo con vapor. Más particularmente, la presente invención se refiere a un proceso de este tipo con poca o ninguna exportación de vapor.
- 10 Se usa gas de síntesis para producir productos tales como amoníaco, metanol e hidrógeno. El gas de síntesis se genera mediante procesos a alta temperatura donde está disponible una gran cantidad de calor residual. El calor residual generalmente se usa para generar vapor y ayuda a mejorar la eficacia global de la instalación de gas de síntesis.
- 15 Por ejemplo, el documento FR 2 890 954 enseña (véase la Figura 1 del mismo) un proceso para producir gas de síntesis, en el que se genera gas de síntesis mediante un reformador suministrado con hidrocarburos, vapor, y oxidante, comprendiendo el oxidante un efluente de una turbina de gas y/o aire pre-calentado mediante quemadores. Se recupera calor del gas de combustión y del gas de síntesis, respectivamente, en una zona de recuperación de calor de gas de combustión y una unidad de recuperación de vapor, usándose este calor para
- 20 generar vapor. Parte de este vapor se usa para proporcionar el vapor suministrado al reformador, otra parte se exporta directamente como vapor de exportación, y otra parte se expande en una turbina de vapor para generar potencia y después se exporta. La corriente de gas de síntesis enfriada obtenida a partir de la unidad de recuperación de vapor se hace pasar a un separador de CO₂ para retirar el CO₂ y formar una corriente de gas de síntesis de bajo contenido de CO₂. Parte de la corriente de gas de síntesis de bajo contenido de CO₂ se suministra
- 25 como combustible a la turbina de gas, y otra parte se purifica adicionalmente en una unidad de purificación para ajustar su razón H₂/CO para producir una corriente de gas de síntesis purificado. Parte de la corriente de gas de síntesis purificado se exporta, y otra parte se envía a una unidad de separación H₂/CO para proporcionar H₂ purificado para exportación. Los gases retirados de la corriente de gas de síntesis de bajo contenido de CO₂ en la unidad de purificación y de la corriente de gas de síntesis purificado en la unidad de separación H₂/CO se reciclan al
- 30 reformador.

En las instalaciones típicas, la cantidad de vapor generado a partir del calor residual supera significativamente la cantidad de vapor necesaria para reformar una alimentación de hidrocarburo en un reformador de hidrocarburo con vapor. El vapor en exceso se exporta o se usa para generar potencia en una turbina de vapor.

- 35 Sin embargo, exportar vapor requiere sistemas de tuberías caros que incluyen válvulas de control y seguridad, trampas de vapor, trazo de calor, etc. La exportación de vapor está justificada cuando el vapor se necesita cerca y/o un cliente está dispuesto a pagar un precio razonable por el vapor. Exportar vapor puede suponer también restricciones sobre la localización de la planta para minimizar la longitud de las tuberías de exportación de vapor.

- 40 Las instalaciones para producir gas de síntesis generan grandes cantidades de vapor a partir del calor residual. Dependiendo del diseño, la producción global de vapor puede ser del 35% al 300% mayor que la requerida para el uso interno en el reformador de hidrocarburo con vapor. La práctica industrial actual es exportar el vapor en exceso o usar el vapor en una turbina de vapor para producción de energía. Ambas opciones requieren un gasto de capital
- 45 adicional y pueden ser prohibitivas respecto a costes para proyectos donde no hay un cliente dispuesto a comprar el vapor a un coste razonable, o la energía no se puede producir de forma competitiva.

- Para pequeñas unidades de producción de hidrógeno donde la exportación de vapor no está justificada, una parte del vapor en exceso a menudo se usa en el proceso menos eficazmente o se purga. La planta de hidrógeno puede
- 50 estar diseñada con menos equipos de recuperación de calor, dando como resultado una planta menos eficaz.

- Existen numerosas opciones de diseño que se han usado para variar la producción total de vapor a partir de la planta de gas de síntesis y reducir la exportación de vapor. Estas opciones de diseño tienen en cuenta limitaciones del proceso tales como requisitos de combustible complementario para el reformador catalítico con vapor.

- 55 Una opción ampliamente usada es precalentar el aire de combustión para su uso en el reformador a alta temperatura, por ejemplo hasta 600°C (1100°F). El aire de combustión típicamente se precalienta en la sección de convección del reformador y puede disponerse usando una o dos etapas dependiendo de la temperatura de precalentamiento deseada. El precalentamiento del aire de combustión ayuda a reducir la cantidad de combustible
- 60 requerida para la combustión en el reformador. Puesto que se usa menos combustible, se reduce el flujo de los gases de escape desde el reformador, dando como resultado menos calor residual para generar vapor.

- El precalentamiento del combustible tiene un impacto similar, pero más pequeño, sobre la producción global de vapor.

- 65 Otra opción es usar un pre-reformador adiabático. Un pre-reformador adiabático es una vasija llena de catalizador de

reformado basado en níquel que está localizada corriente arriba del reformador primario. Se alimenta una alimentación mixta de vapor y un hidrocarburo al pre-reformador adiabático a una alta temperatura. El producto pre-reformado se calienta de nuevo mediante los gases producto de la combustión y después se alimenta al reformador primario.

El uso de un pre-reformador permite la recuperación de calor adicional desde el gas de escape de vuelta al proceso calentando la corriente efluente del pre-reformador, reduciendo así la cantidad de calor disponible para generación de vapor. El uso de un pre-reformador tiene otros beneficios tales como retirar hidrocarburos superiores de la corriente de alimentación para el reformador primario. Las instalaciones que incluyen un pre-reformador típicamente son rentables puesto que el tamaño del reformador primario puede reducirse mientras se mantiene una alta eficacia.

Estos métodos para reducir la cantidad de vapor son útiles para casos donde el vapor de exportación tiene poco o ningún valor. Sin embargo, el uso de aire precalentado y/o un pre-reformador aún tiene un calor residual significativo y no puede proporcionar las eficacias adecuadas sin sacar beneficio de la exportación de vapor.

Cuando no se puede factorizar razonablemente el beneficio para el vapor producido respecto a la eficacia de la instalación de generación de gas de síntesis, se requieren métodos para reducir el impacto sobre la eficacia de la planta.

Hay necesidad de reducir el impacto sobre la eficacia de la planta cuando se necesita o produce poco o ningún vapor de exportación. Sería deseable producir hidrógeno en un proceso de reformado mientras se produce poco o ningún vapor de exportación y mientras se mantiene la eficacia global de la planta.

La presente invención se refiere a un método para generar hidrógeno y/o gas de síntesis en una instalación de producción. El método comprende extraer una mezcla de gas reformado que comprende H_2 , CO , CO_2 y H_2O a partir de una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador de un reformador; hacer pasar al menos una parte de la mezcla de gas reformado a un lavador de CO_2 para formar la corriente de subproducto de CO_2 y una mezcla de gas reformado agotado en CO_2 ; hacer pasar al menos una parte de la mezcla de gas reformado agotado en CO_2 a un adsorbedor de presión oscilante para formar una corriente de gas producto de H_2 y una corriente de gas residual, en la que la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_T , y contiene menos del 10% en moles de CO_2 y menos del 65% en moles de H_2 ; opcionalmente introducir una primera parte de la corriente de gas residual en un reactor de conversión, en el que la primera parte de la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_1 ; formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador a partir de una corriente de vapor de alimentación, una segunda parte de la corriente de gas residual, y una corriente de materia prima para el reformador que comprende un hidrocarburo, en la que la corriente de vapor de alimentación tiene un primer caudal másico de vapor, R_1 , y en la que la segunda parte de la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_2 ; introducir la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador en la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador y hacer reaccionar el hidrocarburo con el vapor en una reacción de reformado en condiciones de reacción eficaces para formar la mezcla de gas reformado; introducir una corriente de combustible que comprende gases combustibles en una sección de combustión del reformador, comprendiendo la corriente de combustible una tercera parte de la corriente de gas residual y opcionalmente una corriente de combustible complementario, teniendo la tercera parte de la corriente de gas residual un caudal másico, W_3 , y habiéndose precalentado al menos una parte del combustible mediante intercambio de calor entre una mezcla de gas de producto de combustión y/o la mezcla de gas reformado; introducir una corriente de oxidante que contiene oxígeno en la sección de combustión del reformador; quemar los gases combustibles con el oxígeno en la sección de combustión en condiciones eficaces para quemar los gases combustibles para formar la mezcla de gas de producto de combustión y generar calor para suministrar energía para la reacción de reformado; extraer la mezcla de gas de producto de combustión desde la sección de combustión del reformador; y generar una corriente de gas intermedia que comprende vapor a partir de una corriente que contiene agua líquida por intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado y una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión, comprendiendo la corriente de gas intermedia vapor que tiene una presión de 2 MPa a 12 MPa o, preferiblemente, de 2 MPa a 5 MPa y que tiene un

segundo caudal másico de vapor, R_2 , en el que $0,9 \leq \frac{R_2}{R_1} \leq 1,2$ o, preferiblemente, $0,9 \leq \frac{R_2}{R_1} \leq 1,1$. Del 90% al 120% del vapor proporcionado al reformador para el reformado se produce dentro del proceso.

La suma del caudal másico, W_1 , de la primera parte de la corriente de gas residual y el caudal másico, W_2 , de la segunda parte de la corriente de gas residual puede ser menor que el 35%, preferiblemente menor que el 20%, del caudal másico total de la corriente de gas residual, W_T .

El caudal másico, W_1 , de la primera parte de la corriente de gas residual introducida en el reactor de conversión puede ser de cero a 10% del caudal másico total de la corriente de gas residual, W_T .

Del 80% al 100% del caudal másico total de la corriente de gas residual, W_T , se recicla preferiblemente de vuelta al proceso como la primera parte del gas residual, la segunda parte del gas residual, y la tercera parte del gas residual.

Menos del 20% del gas residual puede desviarse a otros procesos o expulsarse (residuo).

La corriente de subproducto de CO_2 puede contener del 80 al 100% en moles CO_2 en una base seca.

5 La corriente de combustible puede tener una concentración de hidrógeno de 0 a menos del 50% en moles de H_2 . La corriente de combustible puede tener una concentración de hidrógeno del 20 al 48% en moles H_2 . La corriente de combustible puede tener una concentración de CO del 10 al 50% en moles de CO.

10 El método puede comprender además reponer la corriente de vapor de alimentación desde una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia que comprende vapor.

15 El método puede comprender además supercalentar al menos una parte de la corriente de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado para formar de esta manera una corriente de gas intermedia supercalentada; y reponer la corriente de vapor de alimentación desde una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada. La corriente de gas intermedia supercalentada puede supercalentarse en 40°C a 175°C .

20 El método puede comprender además supercalentar al menos una parte de la corriente de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión para formar de esta manera una corriente de gas intermedia supercalentada; y reponer la corriente de vapor de alimentación desde al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada. La corriente de gas intermedia supercalentada puede supercalentarse en 40°C a 175°C .

25 El método puede comprender además introducir al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado con una temperatura de 185°C a 230°C en un reactor de conversión que contiene un catalizador basado en óxido de cobre.

30 El método puede comprender además supercalentar la corriente de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado para formar de esta manera una corriente de gas intermedia supercalentada; hacer pasar al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada a través de una turbina de vapor para generar energía y para formar de esta manera un efluente de la turbina de vapor a partir de la corriente de gas intermedia supercalentada; y reponer la corriente de vapor de alimentación desde al menos una parte del efluente de la turbina de vapor.

40 La etapa de formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador puede comprender mezclar la segunda parte de la corriente de gas residual y la corriente de materia prima para el reformador para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para la unidad de hidrodesulfuración; hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para la unidad de hidrodesulfuración a una unidad de hidrodesulfuración para formar una corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre desde un efluente de la unidad de hidrodesulfuración; mezclar la corriente de vapor de alimentación y la corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador; y hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador en un pre-reformador para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador de un efluente del pre-reformador.

50 La etapa de formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador puede comprender hacer pasar la corriente de materia prima para el reformador a una unidad de hidrodesulfuración para formar una corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre desde un efluente de la unidad de hidrodesulfuración; mezclar la segunda parte de la corriente de gas residual, la corriente de vapor de alimentación y la corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador; y hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador en un pre-reformador para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador desde un efluente del pre-reformador.

60 La etapa de formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador puede comprender hacer pasar la corriente de materia prima para el reformador a una unidad de hidrodesulfuración para formar una corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre desde un efluente de la unidad de hidrodesulfuración; mezclar la corriente de vapor de alimentación y la corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador; hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador en un pre-reformador para formar una corriente efluente del pre-reformador; y mezclar la corriente efluente del pre-reformador y la segunda parte de la corriente de gas residual para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador.

65 Preferiblemente, del 90% al 100% de la energía para la reacción de reformado se proporciona por combustión de la

tercera parte de la corriente de gas residual.

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

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

La FIG. 3 es un diagrama de flujo de proceso que ejemplifica una instalación de producción del tipo de la técnica anterior para generar hidrógeno y generar vapor de exportación, que incluye un pre-reformador y un reactor de conversión de alta temperatura.

La FIG. 4 es un diagrama de flujo de proceso que ejemplifica una instalación de producción del tipo de la técnica anterior para generar hidrógeno y generar vapor de exportación que incluye un pre-reformador y un reactor de conversión de temperatura media.

La FIG. 5 es un diagrama de flujo de proceso que ejemplifica una instalación de producción del tipo de la técnica anterior para generar hidrógeno, que incluye un pre-reformador adiabático, un reactor de conversión de alta temperatura y un reformador de transferencia de calor.

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

Los artículos "un" y "una" como se usan en la presente memoria significan uno o más cuando se aplican a cualquier elemento en las realizaciones de la presente invención descritas en la memoria descriptiva y las reivindicaciones. El uso de "un" y "una" no limita el significado a un único elemento a menos que este límite esté indicado específicamente. El artículo definido "el" o "la" delante de nombres o frases pronominales singulares o plurales se refiere a un elemento especificado particular o elementos especificados particulares y puede tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto en el que se use. El adjetivo "cualquiera" significa uno, algunos o todos indiscriminadamente de cualquier cantidad.

Para los fines de simplicidad y claridad, se omiten descripciones detalladas de dispositivos, circuitos y métodos bien conocidos para no ensombrecer la descripción de la presente invención con detalles innecesarios.

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

La presente invención se refiere a un método para generar hidrógeno y/o gas de síntesis en una instalación de producción. El método se describirá con referencia a la FIG. 1, que muestra un diagrama de flujo de proceso de una instalación **601** de producción. El método utiliza reformado catalítico con vapor. El reformado catalítico con vapor, también denominado reformado de metano con vapor (SMR) o reformado con vapor, se define como cualquier proceso usado para convertir la materia prima para el reformador en gas de síntesis por reacción con vapor sobre un catalizador. El gas de síntesis, llamado comúnmente sin-gas, es cualquier mezcla que comprenda hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción de reformado es una reacción endotérmica y puede describirse generalmente como $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (m/2 + n) H_2$. Se genera hidrógeno cuando se genera gas de síntesis.

Una instalación de producción para generar hidrógeno y/o gas de síntesis es un reformador y el equipo asociado para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis. El equipo asociado puede incluir pre-reformadores adiabáticos, intercambiadores de calor, bombas, ventiladores, reactores de conversión agua-gas, adsorbedores de presión oscilante, condensadores, calderas, tambores de vapor, desulfurizadores, desaireadores, colectores, distribuidores, tuberías, etc.

El reformado catalítico con vapor tiene lugar en un reformador **600** catalítico con vapor. Un reformador catalítico con vapor, también denominado reformador de metano con vapor, se define en la presente memoria como cualquier horno de combustión usado para convertir la materia prima que contiene hidrógeno elemental y carbono en gas de síntesis mediante una reacción con vapor sobre un catalizador con calor proporcionado por la combustión de un combustible. La materia prima puede ser gas natural, metano, nafta, propano, gas combustible de refinería, descarga gaseosa de refinería, u otra materia prima adecuada para el reformador conocida en la técnica. Las temperaturas de operación adecuadas varían de 350°C a 650°C en la entrada y de 750°C a 950°C en la salida. Las presiones adecuadas varían de 1 a 50 atm (100 kPa a 5 MPa). Las condiciones de operación preferidas para un reformador catalítico con vapor se conocen en la técnica.

El método comprende extraer una mezcla **612** de gas reformado a partir de una pluralidad de tubos **625** de reformador que contienen catalizador de un reformador. Una mezcla de gas reformado es cualquier mezcla de gas que se ha formado por la reacción de reformado. La mezcla de gas reformado producida en los tubos de reformador que contienen catalizador generalmente comprende H_2 , CO, CO_2 , y H_2O . La mezcla de gas reformado puede comprender también CH_4 a partir de la alimentación que falló a la hora de reaccionar en los tubos de reformador que contienen catalizador. La concentración de H_2 en la mezcla de gas reformado generalmente está en el intervalo del 40% en moles al 55% en moles. La concentración de CO generalmente está en el intervalo del 7% en moles al 18% en moles.

La mezcla de gas reformado puede recogerse desde la pluralidad de tubos que contienen catalizador en un colector.

La mezcla de gas reformado típicamente sale de los tubos de reformador que contienen catalizador de 750°C (1382°F) a 950°C (1742°F).

El método comprende formar una corriente **699** de gas producto de H₂, una corriente **691** de subproducto de CO₂, y una corriente **698** de gas residual desde la mezcla **612** de gas reformado. La corriente **698** de gas residual tiene un caudal másico, W_T .

Una corriente de gas producto de H₂ se define como cualquier corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado que tiene una concentración de H₂ de 90 a 100% en moles H₂ en una base seca.

Una corriente de gas residual se define como cualquier corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado que comprende una concentración de H₂ del 10 al 75% en moles de H₂, una concentración de CO del 10 al 80% en moles de CO, una concentración de CH₄ del 0 al 60% en moles y una concentración de CO₂ del 0 al 40% en moles CO₂, todas en una base seca. La corriente de gas residual puede contener del 10 al 50% en moles de CH₄ y del 30 al 60% en moles de H₂. La corriente de gas residual puede contener menos del 30% en moles de CO₂. El gas residual puede contener N₂, H₂O y otros gases. El gas residual se forma durante al menos las etapas de despresurización (evacuación) y purga de un ciclo PSA. La composición de la corriente de gas residual puede variar con el tiempo.

Una corriente de subproducto de CO₂ se define como cualquier corriente restante excluyendo la corriente de gas producto de H₂ y la corriente de gas residual que se forma a partir de la mezcla de gas reformado. La corriente de subproducto de CO₂ contiene al menos una parte del CO₂ de la mezcla de gas reformado. La corriente de subproducto de CO₂ puede contener más del 50% en una base molar de CO₂ a partir de la mezcla de gas reformado. La corriente de subproducto de CO₂ puede contener del 80 al 100% en moles de CO₂ en una base seca.

La formación puede ser una sola etapa o puede incluir una combinación de varias etapas, por ejemplo, mezclar, hacer reaccionar, calentar, enfriar, comprimir, expandir, estrangular, separar, etc. Se forma una mezcla a partir de un primer gas y un segundo gas si la mezcla comprende uno o más constituyentes elementales a partir del primer gas y uno o más constituyentes elementales a partir del segundo gas. Por ejemplo, se forma una mezcla que comprende carbono elemental y/o hidrógeno elemental a partir de un primer gas que contiene metano e hidrógeno elemental y/o oxígeno elemental a partir de un segundo gas que contiene agua a partir del primer gas que contiene metano y el segundo gas que contiene agua. La mezcla puede comprender el elemento carbono y el elemento hidrógeno como metano a partir del primer gas que contiene metano y el elemento hidrógeno y el elemento oxígeno como agua a partir del segundo gas que contiene agua. O el primer gas que contiene metano y el segundo gas que contiene agua pueden hacerse reaccionar de manera que la mezcla comprenda el elemento carbono a partir del primer gas que contiene metano y el elemento oxígeno a partir del segundo gas que contiene agua como dióxido de carbono.

Se forma una primera mezcla a partir de una segunda mezcla si la primera mezcla comprende uno o más constituyentes elementales a partir de la segunda mezcla. Por ejemplo, puede formarse una primera mezcla que comprende carbono elemental, hidrógeno elemental, y oxígeno elemental como dióxido de carbono e hidrógeno mediante una reacción de conversión de una segunda mezcla que comprende carbono elemental, hidrógeno elemental y oxígeno elemental como monóxido de carbono y agua. Asimismo, se forma una primera mezcla a partir de una segunda mezcla si la primera mezcla comprende la segunda mezcla y, por lo tanto, tiene composiciones que son iguales. Se forma una primera mezcla a partir de una segunda mezcla si la primera mezcla comprende al menos una parte de la segunda mezcla.

Como se ejemplifica en la FIG. 1, la corriente **691** de subproducto de CO₂ se forma a partir de la mezcla **612** de gas reformado, después de hacerla pasar a través de los intercambiadores **680** y **690** de calor y del reactor **602** de conversión, como un efluente desde un extractor **320** de CO₂. Una mezcla **693** de gas reformado agotado en CO₂ se extrae del extractor **320** de CO₂ y se hace pasar al adsorbedor **330** de presión oscilante donde la corriente **699** de gas producto de H₂ y la corriente **698** de gas residual se forman a partir de la mezcla de gas reformado agotado en CO₂ como efluentes del adsorbedor **330** de presión oscilante. Puesto que la mezcla de gas reformado agotado en CO₂ se forma a partir de la mezcla de gas reformado, la corriente **699** de gas producto de H₂ resultante y la corriente **698** de gas residual se forman a partir de la mezcla **612** de gas reformado.

El extractor de CO₂ puede emplear cualquier método conocido para extraer el CO₂ mediante lavado de CO₂. Por ejemplo, el lavado de CO₂ puede realizarse usando cualquier técnica de lavado conocida y materiales de lavado disponibles en el mercado. El proceso de lavado alcalino acuoso Benfield, los procesos de extracción con disolvente Shell Sulfinol y UOP™ Selexol™, Lurgi Rectisol®, aMDEA de BASF son ejemplos de técnicas comerciales para retirar el CO₂ de corrientes de gas que son útiles. En algunos métodos, la alimentación de gas al extractor de CO₂ puede enfriarse en un intercambiador de calor antes de introducirla en el extractor de CO₂.

Una técnica usada para la extracción de CO₂ puede incluir, pero sin que ello pretenda ser limitante, absorción química de CO₂ usando aminas. La alimentación al extractor de CO₂ se enfría a una temperatura adecuada para usar la absorción química de CO₂ usando aminas. Esta técnica está basada en disolventes de alcanolaminas que tienen la capacidad de absorber CO₂ a una temperatura relativamente baja y se regeneran fácilmente elevando la

temperatura de los disolventes ricos. Se obtiene una corriente rica en CO₂ después de la regeneración del disolvente rico. Los disolventes usados en esta técnica pueden incluir, por ejemplo, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, diglicolamina, y metildietanolamina.

La adsorción con presión oscilante es un proceso bien conocido usado en la producción de hidrógeno para purificación. El adsorbedor y el proceso de presión oscilante pueden incorporar cualquier número deseado de lechos adsorbentes y cualquier ciclo de procesado conocido para recuperar hidrógeno como producto. Puede usarse cualquier material adsorbente adecuado que tenga una selectividad deseable para los fines del método en la práctica del método. Los adsorbentes adecuados incluyen, por ejemplo, tamices moleculares zeolíticos, carbono activado, gel de sílice, alúmina activada y similares. Los adsorbentes de tamiz molecular zeolítico generalmente son deseables para la separación y purificación de hidrógeno a partir de mezclas de gas reformado.

El método comprende opcionalmente introducir una primera parte **696** de la corriente de gas residual en un reactor **602** de conversión. La primera parte de la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_1 . W_1 puede ser cero puesto que esta etapa es opcional. Puede formarse una primera parte **696** de la corriente de gas residual a partir de la corriente **698** de gas residual. Puede usarse el compresor **340** para aumentar la presión de la primera parte **696** de la corriente de gas residual.

Los reactores de conversión, también denominados reactores de conversión agua-gas, y su funcionamiento se conocen bien en la técnica. Puede emplearse uno o más reactores de conversión. Los reactores de conversión comprenden una vasija que contiene un lecho catalítico a través del cual fluye CO y H₂O para formar H₂ y CO₂. El uno o más reactores de conversión pueden ser un reactor de conversión de alta temperatura, temperatura media, baja temperatura, y/o isoterma. Los reactores de conversión de alta temperatura pueden funcionar de aproximadamente 350°C a 450°C y típicamente usan un catalizador de metal no noble tal como una mezcla de Fe₃O₄ y Cr₂O₃ (es decir, aproximadamente 55% en peso de Fe y 6% de Cr). Los reactores de conversión de baja temperatura pueden funcionar de aproximadamente 200°C a 260°C y pueden usar un catalizador no noble tal como Cu-ZnO-Al₂O₃, o Cu-ZnO-Cr₂O₃. Los reactores de conversión de temperatura media funcionan en el mismo intervalo de temperatura que los reactores de conversión de baja temperatura y usan un catalizador similar. Los reactores de conversión de baja temperatura se usan junto con reactores de conversión de alta temperatura, mientras que los reactores de conversión de temperatura media pueden funcionar sin un reactor de conversión de alta temperatura corriente arriba. El catalizador de conversión de temperatura media está diseñado para soportar un mayor aumento de temperatura a través del lecho catalítico. Algo del CO sobrevive a la reacción de conversión agua-gas.

El método comprende formar una corriente **610** de mezcla de gas de alimentación para el reformador a partir de una corriente **603** de vapor de alimentación, una segunda parte **695** de la corriente de gas residual, y una corriente **1** de materia prima para el reformador. La corriente de materia prima para el reformador comprende un hidrocarburo.

Una corriente de vapor de alimentación es cualquier corriente que comprenda del 90 al 100% en masa de vapor que se use para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador. Una corriente de vapor de alimentación puede comprender del 99 al 100% en masa de vapor. Generalmente una corriente de vapor de alimentación será vapor que contiene solo cantidades minoritarias de otros componentes o impurezas. La corriente de vapor de alimentación tiene un primer caudal másico de vapor, R_1 . El primer caudal másico de vapor, R_1 , es el caudal másico del componente de vapor en la corriente de vapor de alimentación. En el caso de que la concentración de vapor sea del 95% en masa, el primer caudal másico de vapor es un 95% multiplicado por el caudal másico total de la corriente. Puesto que los artículos indefinidos "un" y "una" como se usa en la presente memoria se refieren a uno o más cuando se aplican a cualquier elemento en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden usarse una o más corrientes de vapor de alimentación para formar la mezcla de gas de alimentación para el reformador. El primer caudal másico de vapor, R_1 , representa entonces el caudal másico de vapor totalizado para la una o más corrientes de vapor de alimentación.

La segunda parte **695** de la corriente de gas residual se forma a partir de la corriente **698** de gas residual. Puede usarse el compresor **340** para aumentar la presión de la segunda parte **695** de la corriente de gas residual. La segunda parte de la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_2 .

Como se muestra en la FIG. 1, la segunda parte de la corriente de gas residual puede introducirse en diversas localizaciones en el proceso.

La segunda parte **695** de la corriente de gas residual puede mezclarse con una corriente **1** de materia prima para el reformador antes de cualquier procesado. Dependiendo de si se requiere o no la desulfuración de la corriente de materia prima para el reformador y dependiendo también de la concentración de H₂ en la materia prima para el reformador y/o la segunda parte de la corriente de gas residual, puede añadirse H₂ a través de la corriente **2** de H₂. El orden de mezcla del H₂, la segunda parte de la corriente de gas residual y la corriente de materia prima para el reformador no es importante. La mezcla puede hacerse pasar a una unidad **300** de hidrodesulfuración opcional para retirar el azufre y formar una materia prima agotada en azufre del reformador. El azufre en la materia prima para el reformador puede retirarse para evitar el envenenamiento de cualquier catalizador de reformado. La corriente **603** de vapor de alimentación puede añadirse a la materia prima agotada en azufre del reformador y la mezcla resultante se

hace pasar a un pre-reformador **605** opcional para formar la corriente **610** de mezcla de gas de alimentación reformada. Pueden usarse múltiples pre-reformadores en paralelo y/o en serie. Las diversas corrientes pueden intercambiar calor con gases producto de la combustión y/o la mezcla de gas reformada como se sabe en la técnica.

Además o alternativamente, la segunda parte **695** de la corriente de gas residual puede mezclarse con una materia prima agotada en azufre del reformador, es decir, después de que la materia prima para el reformador haya pasado a través de la unidad **300** de hidrodesulfuración opcional. Aún adicional o alternativamente, la segunda parte **695** de la corriente de gas residual puede mezclarse con un efluente del pre-reformador, es decir, después de que la materia prima para el reformador se haya mezclado con la corriente **603** de vapor y se haya hecho pasar a través del pre-reformador **605**.

El pre-reformador **605** puede ser un pre-reformador adiabático o un pre-reformador convectivo. Los pre-reformadores se conocen bien en la técnica. Un pre-reformador se define en la presente memoria como cualquier vasija sin combustión usada para convertir la materia prima que contiene hidrógeno elemental y carbono elemental en gas de síntesis por reacción con vapor sobre un catalizador con o sin calentamiento. Un pre-reformador puede ser un reactor de lecho fijo adiabático. Un pre-reformador puede ser un reactor tubular. Un pre-reformador generalmente emplea un tipo diferente de catalizador que un reformador primario, por ejemplo un catalizador de alta actividad, de alto contenido de níquel. Las temperaturas en un pre-reformador pueden estar en el intervalo de aproximadamente 800°F (400°C) a aproximadamente 1100°F (600°C). Puede proporcionarse calor a un pre-reformador a partir de los gases producto de la combustión (escape) desde un reformador u otra fuente, pero se caracteriza por la ausencia de calentamiento por radiación directa mediante una llama de combustión. Un pre-reformador y un reformador pueden estar conectados físicamente. La concentración de H₂ en el efluente de un pre-reformador típicamente es menor que el 20% en moles H₂, mientras que la concentración de H₂ en un efluente de reformador típicamente es mayor que el 45% en moles de H₂. La concentración de CH₄ en un efluente de pre-reformador típicamente es de aproximadamente el 25% en moles de CH₄, mientras que la concentración de CH₄ en un efluente de reformador típicamente es menor que aproximadamente el 6% en moles de CH₄.

Una corriente de materia prima para el reformador es cualquier corriente (excluyendo la corriente de gas residual) que comprenda un hidrocarburo adecuado para su uso en una reacción de reformado para formar hidrógeno. El hidrocarburo puede ser cualquier alcano o alqueno C1 a C5 o cualquier otro hidrocarburo conocido y usado para el reformado de hidrocarburo con vapor. Una corriente de materia prima para el reformador puede ser, por ejemplo, una corriente de gas natural, o una corriente de metano purificada. Otra materia prima para el reformador puede incluir cualquier corriente que contenga hidrocarburo tal como propano, butano vaporizado, nafta vaporizada, o gas combustible de refinería (RFG). Puesto que los artículos indefinidos "un" y "una" como se usan en la presente memoria significan uno o más cuando se aplican a cualquier elemento en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden usarse una o más corrientes de materia prima para el reformador que comprenden un hidrocarburo para formar la mezcla de gas de alimentación para el reformador. La corriente de materia prima para el reformador puede comprender uno o más hidrocarburos.

Una corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador es cualquier corriente que contenga una mezcla de gas que comprende vapor y al menos un hidrocarburo adecuado para introducir en un reformador para generar hidrógeno. La mezcla de gas de alimentación para el reformador generalmente se denomina "alimentación mixta." La corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador puede formarse mezclando la corriente **1** de materia prima para el reformador y la corriente **603** de vapor de alimentación. La corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador puede formarse mezclando una corriente de vapor de alimentación y una corriente de materia prima para el reformador y haciendo pasar la mezcla a través de un pre-reformador **605** opcional. La corriente de materia prima para el reformador puede tener una razón de vapor a carbono de 1,5 a 5 en una base molar. Puede retirarse azufre de la corriente de materia prima para el reformador en unidad **300** de hidrodesulfuración.

El método comprende introducir la corriente **610** de mezcla de gas de alimentación para el reformador en una pluralidad de tubos **625** de reformador que contienen catalizador de un reformador **600** catalítico con vapor y hacer reaccionar el hidrocarburo con el vapor en una reacción de reformado en condiciones de reacción eficaces para formar una mezcla **612** de gas reformado. La mezcla de gas de alimentación para el reformador puede distribuirse a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador a través de un colector.

La reacción para convertir la materia prima con vapor sobre un catalizador ocurre en la sección de reacción del reformador que está dentro de los tubos **625** de reformador que contienen catalizador. Un reformador catalítico con vapor puede tener una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador a través de los cuales se hace pasar la mezcla de gas de alimentación para el reformador para formar una mezcla de gas reformado. Como se usa en la presente memoria, pluralidad significa tres o más. Un reformador catalítico con vapor puede tener hasta **1100** tubos de reformador que contienen catalizador. Los tubos de reformador que contienen catalizador son reactores, generalmente de forma tubular, que se han cargado con catalizador en forma de gránulos, relleno estructurado, u otro relleno que contiene catalizador conocido en la técnica. La sección transversal de los tubos puede ser circular o de otra forma deseada. En la técnica se conocen catalizadores adecuados para reformar la materia prima para el reformador. En la técnica se conocen materiales adecuados para fabricar tubos de reformador.

Las condiciones de reacción eficaces para formar una mezcla de gas reformado incluyen una temperatura en el intervalo de 500°C a 1200°C y una presión en el intervalo de 1 a 50 atm (de 100 kPa a 5 MPa). En la técnica se conocen las condiciones de reacción preferidas.

El método comprende introducir una corriente **632** de combustible que comprende gases combustibles en una sección **650** de combustión del reformador **600**. La corriente de combustible comprende una tercera parte **630** de la corriente de gas residual y una corriente **634** de combustible complementario. La tercera parte de la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_3 . Al menos una parte del combustible se precalienta mediante intercambio de calor (no mostrado) entre una mezcla de gas de producto de combustión y/o una mezcla de gas reformado.

Puesto que los artículos indefinidos "un" y "una" como se usan en la presente memoria significan uno o más cuando se aplican a cualquier elemento en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, puede introducirse una o más corrientes de combustible en la sección de combustión del reformador. La tercera parte de la corriente de gas residual y la corriente de combustible complementario pueden mezclarse e introducirse conjuntamente o introducirse por separado, según se desee.

El combustible complementario introducido en la sección de combustión del reformador puede ser cualquier combustible adecuado para proporcionar calor por combustión en el reformador. El combustible complementario puede incluir gas combustible de refinería, descarga gaseosa de refinería, gas natural, metano purificado, propano y similares. Un adsorbedor de presión oscilante de gas residual típicamente tiene una baja concentración de H_2 . En consecuencia, el combustible puede tener una concentración de H_2 de 0 a menos del 50% en moles de H_2 o de 0 a 20% en moles de H_2 . La concentración de H_2 del combustible está basada en las corrientes combinadas resultantes de una o más corrientes de combustible complementario y la tercera parte de la corriente de gas residual.

Puede proporcionarse del 90% al 100% del calor para el reformado mediante combustión de la tercera parte de la corriente de gas residual. La proporción de energía proporcionada por la tercera parte de la corriente de gas residual o el combustible complementario puede calcularse a partir del calor disponible proporcionado por cada corriente. El calor disponible es la cantidad bruta de calor liberado dentro de una cámara de combustión menos tanto la pérdida de gas de escape seco como la pérdida de humedad. Representa la cantidad de calor restante para fines útiles y equilibra las pérdidas de calor por la pared, las aberturas, los transportadores, etc. El concepto de calor disponible se conoce bien y se analiza, por ejemplo, en el North American Combustion Handbook, Vol. 1, 3ª Ed., publicado por la North American Mfg. Co. El porcentaje de energía térmica a partir de gas residual es el calor disponible de la tercera parte de la corriente de gas residual dividido por el calor total proporcionado tanto por la tercera parte de la corriente de gas residual como por la corriente de combustible complementario expresado como porcentaje.

La sección de combustión del reformador es la sección en la que ocurre la combustión. Generalmente es visible una llama, aunque sin embargo puede usarse también combustión sin llama.

El método comprende introducir una corriente **633** de oxidante que contiene oxígeno en la sección **650** de combustión del reformador **600**. La corriente de oxidante puede ser aire que tiene una concentración de oxígeno de aproximadamente 21% en moles. La corriente de oxidante puede ser aire enriquecido en oxígeno que tiene una concentración de oxígeno mayor que el 21% en moles al 70% en moles. La corriente de oxidante puede ser aire agotado en oxígeno que tiene una concentración de oxígeno del 13% en moles a menos que el 21% en moles o el 15% en moles a menos que el 21% en moles, por ejemplo el escape de una turbina de gas. Puede introducirse al menos una parte de la corriente de oxidante a través de lanzas. La corriente de oxidante puede precalentarse teniendo una temperatura de 100 a 600°C. La corriente de oxidante puede precalentarse mediante intercambio de calor (no mostrado) entre a mezcla **660** de gas de producto de combustión y/o la mezcla **612** de gas reformado.

Puede premezclarse al menos una parte del combustible con oxidante antes de introducir el combustible en la sección **650** de combustión. Puede introducirse al menos una parte del combustible a través de lanzas de combustible. Para asegurar la combustión sustancialmente completa del combustible, generalmente se proporciona una razón molar de oxígeno a combustible con una estequiometría tal como para proporcionar de aproximadamente 5 a 10% en moles en exceso de oxígeno. En consecuencia, el oxígeno está presente en la mezcla de gas de producto de combustión.

Pueden introducirse combustible y oxidante a través de quemadores. Los quemadores para su uso con reformadores están disponibles en el mercado.

El método comprende quemar el combustible con el oxígeno en la sección **650** de combustión en condiciones eficaces para quemar el combustible para formar una mezcla **660** de gas de producto de combustión y generar calor para suministrar energía para la reacción de reformado.

Las condiciones eficaces para quemar el combustible para formar una mezcla de gas de producto de combustión incluyen una temperatura del horno en el intervalo de 700°C a 2500°C y una presión en el intervalo de 0,9 a 1,1 atm (de 90 a 110 kPa). En aire, la temperatura de ignición del CH_4 es de aproximadamente 700°C. La temperatura del horno es una temperatura del gas del horno en la sección de combustión del reformador fuera de la envoltura de

llama y puede determinarse mediante un pirómetro de succión. Las condiciones adecuadas incluyen una temperatura del horno en el intervalo de 1500°C a 2500°C o de 1700°C a 2300°C y una presión en el intervalo de 0,9 a 1,1 atm (de 90 a 110 kPa). Las condiciones de combustión preferidas en los reformadores se conocen en la técnica.

Cuando se queman el combustible y el oxígeno, se genera calor y se forma una mezcla **660** de gas de producto de combustión. El calor se transfiere a la pluralidad de tubos **625** de reformador que contienen catalizador suministrando de esta manera energía para la reacción endotérmica de reformado. La mezcla de gas de producto de combustión es cualquier mezcla de gas resultante de la combustión al menos parcial del combustible y el oxígeno y comprende CO₂ y H₂O. La mezcla de gas de producto de combustión puede comprender H₂O, CO₂, N₂, O₂, y generalmente cantidades menores de CO e hidrocarburos sin quemar.

La mezcla de gas de producto de combustión puede comprender también NO_x u otros gases contaminantes. Pueden usarse técnicas de reducción de NO_x conocidas en la técnica de la combustión industrial, por ejemplo recirculación de gas de escape, formación de fase de combustible, formación de fase de oxígeno, reducción con amoníaco selectiva catalítica o no catalítica, etc.

El método comprende extraer la mezcla **660** de gas de producto de combustión de la sección **650** de combustión del reformador. La mezcla de gas de producto de combustión puede hacerse pasar a una sección **620** de convección del reformador donde puede transferirse calor desde la mezcla de gas de producto de combustión a otras corrientes, aumentando de esta manera la eficacia del proceso global.

El método comprende generar una corriente **655** de gas intermedia que comprende vapor a partir de una corriente **677** que contiene agua líquida por intercambio de calor indirecto entre la corriente **677** que contiene agua líquida y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla **612** de gas reformado y una corriente formada a partir de la mezcla **660** de gas de producto de combustión. La FIG. 1 muestra el intercambio de calor entre la corriente **677** que contiene agua líquida y la mezcla **612** de gas reformado en el intercambiador **680** de calor. La velocidad de generación de vapor en el intercambiador **680** de calor puede modificarse mediante el uso de una circunvalación (no mostrada). Aunque no se muestra en la FIG. 1, alternativa o adicionalmente, puede realizarse intercambio de calor entre una corriente que contiene agua líquida y la mezcla **660** de gas de producto de combustión en la sección **620** de convección del reformador. La corriente **655** de gas intermedia que comprende vapor tiene una presión de 2 MPa a 12 MPa y un segundo caudal másico de vapor, R_2 . La razón del segundo caudal másico de vapor, R_2 , al primer caudal másico de vapor, R_1 , es de 0,9 a 1,2. La razón del segundo caudal másico de vapor, R_2 , al primer caudal másico de vapor, R_1 , puede ser de 0,9 a 1,1. Esto significa que el sistema produce aproximadamente la misma cantidad de vapor necesaria para el reformador.

La corriente de gas intermedia que comprende vapor puede tener una presión de 2 MPa a 5 MPa. Cuando se genera vapor para exportación, el requisito de presión típicamente es mayor que la requerida para formar la alimentación mixta. Una ventaja del presente método es que puede generarse vapor a una menor presión. Este vapor a menor presión puede ser adecuado para su uso en el reformador pero no adecuado para exportación de vapor.

Una corriente de gas intermedia que comprende vapor es cualquier corriente que comprenda del 90 al 100% en masa de vapor o del 99 al 100% en masa de vapor producido por intercambio de calor indirecto entre una corriente que contiene agua líquida y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado y una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión. Generalmente, una corriente de gas intermedia que comprende vapor será vapor que contiene solo cantidades minoritarias de otros componentes o impurezas. Puesto que los artículos indefinidos "un" y "una" como se usan en la presente memoria significan uno o más cuando se aplican a cualquier elemento en las reivindicaciones, pueden generarse una o más corrientes de gas intermedias que comprenden vapor por intercambio de calor indirecto entre una o más corrientes que contienen agua líquidas y una o más corrientes formadas a partir de la mezcla de gas reformado o los gases producto de la combustión. El segundo caudal másico de vapor, R_2 , representa entonces el caudal másico de vapor totalizado de la una o más corrientes de gas intermedias que comprenden vapor, cada una de las cuales tiene una presión de 2 MPa a 12 MPa.

Como se muestra en la FIG. 1, la separación del vapor gaseoso del agua líquida puede estar asistida por el uso de un tambor **640** de vapor opcional.

En el método, puede generarse del 80% al 100% del segundo caudal másico de vapor, R_2 , por intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado.

En el método, puede generarse del 0 al 20% del segundo caudal másico de vapor, R_2 , por intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente formada a partir de los gases producto de la combustión.

En el caso de que se usen múltiples corrientes para formar la corriente de gas intermedia, el porcentaje del segundo

- caudal másico de vapor, R_2 , atribuido al intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado puede determinarse mediante un equilibrio de energía. La energía total, Q_T , para producir el segundo caudal másico de vapor puede encontrarse determinando el calor extraído de cada corriente usada para producir el segundo caudal másico de vapor. El calor extraído es una función de la composición, el caudal másico y el cambio de temperatura. El porcentaje del segundo caudal másico de vapor atribuido al intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y la corriente que contiene la mezcla de gas reformado es la razón del calor extraído de la corriente que contiene la mezcla de gas reformado a la energía total extraída, expresado como porcentaje.
- La velocidad de producción de vapor puede equilibrarse con la velocidad de consumo de vapor en el reformador. Puede ser preferible integrar la producción y consumo de vapor dentro de la instalación **601** de producción, sin embargo nada puede evitar el intercambio de vapor, al menos parcial, entre la instalación de producción y alguna otra instalación cercana. En el método R_2 puede ser igual a R_1 y el 100% del segundo caudal másico de vapor, R_2 , puede generarse por intercambio de calor indirecto entre la corriente **677** que contiene agua líquida y al menos una de la corriente formada a partir de la mezcla **612** de gas reformado y la corriente formada a partir de los gases **660** producto de la combustión.
- Puede reciclarse menos del 35% en masa de la mezcla de gas residual de vuelta al reactor de conversión opcional y/o formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador. Dicho de otra manera,
- $$\frac{W_1 + W_2}{W_T} < 0,35, \text{ donde } W_1 \text{ es el caudal másico de la primera parte } \mathbf{696} \text{ de la mezcla de gas residual introducida}$$
- en el reactor de conversión, W_2 es el caudal másico de la segunda parte **695** de la corriente de gas residual usada para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador, y W_T es el caudal másico total de la corriente **698** de gas residual.
- Puede reciclarse menos del 25% en masa de la mezcla de gas residual de vuelta al reactor de conversión opcional y/o para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador. Dicho de otra manera,
- $$\frac{W_1 + W_2}{W_T} < 0,25.$$
- La mayor parte o toda la mezcla de gas residual que se recicla puede reciclarse como la segunda parte **695** de la corriente de gas residual para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador. Puede reciclarse de cero a 10% en masa de la corriente de gas residual como la primera parte **696** de la corriente de gas residual al reactor de conversión, es decir $0 \leq \frac{W_1}{W_T} \leq 0,1$.
- En el caso de que la producción y el consumo de vapor estén integrados dentro de la instalación de producción, el método puede comprender además reponer la corriente **603** de vapor de alimentación desde una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente **655** de gas intermedia que comprende vapor, como se muestra en la FIG. 1. El vapor generado dentro del proceso usando el calor de la mezcla de gas reformado se usa para alimentar al reformador **600** como la corriente **603** de vapor de alimentación.
- El método puede comprender además supercalentar la corriente **655** de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado (no mostrado) para formar de esta manera una corriente **656** de gas intermedia supercalentada. Un experto en la materia puede imaginar ciertamente diversas maneras en las que puede usarse la mezcla de gas reformado para generar vapor y supercalentar el vapor distintas de la descrita explícitamente en la presente memoria. El método puede comprender además reponer la corriente de vapor de alimentación desde una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada como se muestra en la FIG. 1.
- Además o alternativamente para supercalentar la corriente de gas intermedia por intercambio de calor con la mezcla de gas reformado, el método puede comprender supercalentar la corriente de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de una mezcla de gas de producto de combustión para formar de esta manera una corriente de gas intermedia supercalentada. Un experto en la materia puede imaginar diversas maneras en las que se puede usar la mezcla de gas reformado y la mezcla de gas de producto de combustión para generar el vapor y supercalentar el vapor distintas de la descrita explícitamente en la presente memoria. El método puede comprender además reponer la corriente de vapor de alimentación desde al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada.

Independientemente de si la corriente de gas intermedia se calienta mediante una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado o una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión, la

corriente de gas intermedia supercalentada puede supercalentarse en 40 a 125°C. Supercalentar es calentar un vapor para hacer que el vapor permanezca libre de gotas de líquido suspendidas. Indicar que una corriente de gas está supercalentada en 40°C significa que la diferencia entre la temperatura real y la temperatura de saturación es de 40°C.

El método puede comprender además supercalentar la corriente **655** de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de una corriente formada a partir de la mezcla **612** de gas reformado para formar de esta manera una corriente **656** de gas intermedia supercalentada y hacer pasar al menos una parte de la corriente **656** de gas intermedia supercalentada a través de una turbina **597** de vapor para generar energía y para formar de esta manera un efluente **657** de la turbina de vapor desde la corriente **656** de gas intermedia supercalentada. Puede usarse al menos una parte del efluente **657** de la turbina de vapor para reponer la corriente **603** de vapor de alimentación.

La energía generada por la turbina **597** de vapor puede usarse para activar el compresor **340**. La turbina de vapor puede generar electricidad y la electricidad se usa para activar un compresor. El trabajo del eje desde la turbina de vapor puede integrarse con un compresor. Por ejemplo, puede usarse un compresor/expansor o compansor para combinar la turbina **597** con el compresor **340**.

El calor de calidad inferior restante en la mezcla de gas reformado y gases producto de la combustión puede recuperarse generando vapor a baja presión. Puede generarse una segunda corriente de gas intermedia que comprende vapor en calderas (no mostrado) a partir de una segunda corriente que contiene agua líquida (no mostrado) y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado y una corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión. La segunda corriente de gas intermedia que comprende vapor puede tener una presión de 130 kPa a 450 kPa. Esta segunda corriente de gas intermedia puede usarse en el desaireador, regenerar el disolvente en una unidad de eliminación de CO₂, y/o otros fines útiles.

Puesto que la presión de esta corriente de baja presión no tiene una presión de 2 a 12 MPa, este vapor no se tiene en cuenta en R_2 .

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

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

En la FIG. 2 se muestra la configuración de acuerdo con el Ejemplo 1. La FIG. 2 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno del tipo de la técnica anterior. Como materia prima **1** del reformador, en este ejemplo, se mezcla gas natural con una corriente **2** de reciclado de hidrógeno para formar una corriente **3** de alimentación que contiene hidrógeno. La corriente **3** de alimentación que contiene hidrógeno se calienta por intercambio de calor indirecto con una corriente **14** efluente del reactor de conversión desde un reactor **302** de conversión en los intercambiadores **311** y **312** de calor. La corriente **14** efluente del reactor de conversión se forma a partir de una mezcla **12** de gas reformado desde el reformador **100** por reacción en el reactor **302** de conversión.

La corriente **5** de alimentación que contiene hidrógeno calentada se introduce en una unidad **300** de hidrodesulfuración para retirar azufre y formar una materia prima **6** agotada en azufre del reformador. Se retira el azufre en la materia prima para el reformador para evitar el envenenamiento del catalizador de reformado.

La corriente **10** de mezcla de gas de alimentación para el reformador se forma a partir de la corriente **203** de vapor de alimentación y materia prima **6** agotada en azufre del reformador por mezclado seguido de intercambio de calor indirecto con los gases producto de la combustión en la sección **120** de convección del reformador **100**. La corriente **10** de mezcla de gas de alimentación para el reformador se introduce en una pluralidad de tubos **101** de reformador que contienen catalizador del reformador **100** catalítico con vapor donde se hacen reaccionar hidrocarburos y vapor en una reacción de reformado para formar gas de síntesis. El gas de síntesis se extrae de la pluralidad de tubos **101** de reformador que contienen catalizador como la mezcla **12** de gas reformado que comprende hidrógeno. La mezcla de gas reformado puede comprender también dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, y metano.

El calor para la reacción de reformado se proporciona quemando un combustible y aire en la sección **110** de combustión del reformador **100**.

El combustible se proporciona mediante el gas **30** residual del adsorbedor de presión oscilante (PSA), que se introduce en la sección **110** de combustión. El gas residual de PSA se denomina también gas de purga de PSA y contiene H₂, CO, CH₄ y otros gases y, por lo tanto, es adecuado como un combustible. El combustible para combustión se proporciona también mediante un combustible **32** complementario, que se introduce en la sección **110** de combustión. El combustible complementario se denomina también combustible de compensación y, en este ejemplo, es gas natural.

Se introduce aire en la sección **110** de combustión como aire **103** de combustión precalentado. El aire **103** de combustión precalentado se forma usando un compresor o soplante **551** y un intercambiador de calor en la sección **120** de convección.

Se extrae una mezcla **130** de gas de producto de combustión de la sección **110** de combustión y se usa para calentar diversas corrientes en la sección **120** de convección por intercambio de calor indirecto.

En el diagrama de flujo de proceso en la FIG. 2, se genera vapor a partir de una diversidad de fuentes de calor. El agua **170** de constitución y el agua **171** del separador **323** de agua se calientan y alimentan al desaireador **410**. El agua **176** que se ha precalentado y desaireado en el desaireador **410**, se alimenta en un tambor **440** de vapor. El tambor de vapor típicamente está elevado. El agua del tambor de vapor se dirige a los intercambiadores de calor en la sección **120** de convección que proporciona intercambio de calor indirecto entre el agua y la mezcla **130** de gas de producto de combustión. El agua del tambor **440** de vapor también se dirige al intercambiador **301** de calor que proporciona intercambio de calor indirecto entre el agua y la mezcla **12** de gas reformado. Fluye una mezcla bifásica de vapor y agua desde cada uno de los intercambiadores de calor en la sección **120** de convección y el intercambiador **301** de calor de vuelta al tambor de vapor. Se extrae una corriente **200** de vapor saturado del tambor **440** de vapor mientras se recircula el agua líquida a los intercambiadores de calor para formar más vapor. La corriente **200** de vapor saturado se supercalentó en otro intercambiador de calor en la sección **120** de convección. El vapor supercalentado se usa para reponer la corriente **203** de vapor de alimentación y para formar vapor **205** de exportación.

La mezcla **12** de gas reformado se hace pasar a través de un reactor **302** de conversión de alta temperatura para formar un efluente **14** del reactor de conversión. El efluente del reactor de conversión se hace pasar a través de diversos intercambiadores **311**, **312**, **314**, **316** de calor, el separador **323** de agua y un sistema **330** de adsorbedor de presión oscilante. Se retira el agua como corriente **171** y se hace pasar una corriente **17** que contiene hidrógeno al sistema **330** de adsorbedor de presión oscilante. El sistema **330** de adsorbedor de presión oscilante separa el hidrógeno de los otros componentes en la mezcla convertida de gas reformado para formar una corriente **18** de hidrógeno como producto y un gas **30** de PSA residual.

El proceso mostrado en el diagrama de flujo de proceso en la FIG. 2 se modeló usando un software comercial de simulación de procesos. Se usa gas natural como la materia prima para el reformador en todos los Ejemplos.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración. Los parámetros de entrada incluyen la razón de vapor a carbono, S/C , y la razón molar de oxígeno a nitrógeno eficaz o global para los oxidantes introducidos en la sección de combustión, O_2/N_2 . Los resultados incluyen la razón de vapor usada para reformado a vapor total producido, S/S_T , y la energía específica neta normalizada y la energía específica bruta normalizada. El vapor total producido, S_T , es el vapor total producido que tiene una presión mayor que 2 MPa. No se incluye vapor de calidad baja en S_T .

La energía específica bruta, GSE, es la suma del Poder Calorífico Superior (J/Nm^3) del combustible complementario, $HHV_{combustible}$, introducido en la sección de combustión multiplicado por el caudal del combustible (Nm^3/h), $F_{combustible}$, y el Poder Calorífico Superior (J/Nm^3) de la materia prima para el reformador, $HHV_{alimentación}$, introducida en el reformador multiplicado por el caudal de la materia prima para el reformador (Nm^3/h), $F_{alimentación}$, la suma dividida por la velocidad de producción de hidrógeno (Nm^3/h), HPR , expresado en las unidades J/Nm^3 ; matemáticamente

$$GSE = \frac{HHV_{combustible} * F_{combustible} + HHV_{alimentación} * F_{alimentación}}{HPR} . \text{ La energía específica neta, } NSE, \text{ es el}$$

Poder Calorífico Superior (J/Nm^3) del combustible complementario, $HHV_{combustible}$, introducido en la sección de combustión multiplicado por el caudal del combustible (Nm^3/h), $F_{combustible}$, más el Poder Calorífico Superior (J/Nm^3) de la materia prima para el reformador, $HHV_{alimentación}$, introducida en el reformador multiplicado por el caudal de la materia prima para el reformador (Nm^3/h), $F_{alimentación}$, menos la diferencia de entalpía entre el vapor de exportación y agua a 25°C, ΔH , en J/kg multiplicado por el flujo másico del vapor de exportación, F_{vapor} , en kg/h , todo ello dividido por la velocidad de producción de hidrógeno (Nm^3/h), HPR , expresado en las unidades J/Nm^3 ; matemáticamente

$$NSE = \frac{HHV_{combustible} * F_{combustible} + HHV_{alimentación} * F_{alimentación} - \Delta H * F_{vapor}}{HPR} .$$

La energía específica bruta siempre es mayor que o igual a la energía específica neta pues que no se obtiene beneficio por el vapor de exportación. Las energías específicas bruta y neta son iguales cuando no se exporta vapor.

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

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, aproximadamente un 53% del vapor producido en el sistema se recicla de vuelta al reformador en la alimentación mixta. La energía específica bruta

normalizada es aproximadamente un 16% mayor que la energía específica neta normalizada. Sin beneficio por el vapor de exportación, la energía específica aumenta en aproximadamente un 16%.

Ejemplo 2 (comparativo)

En la FIG. 3 se muestra la configuración de acuerdo con el Ejemplo 2. La FIG. 3 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno del tipo de la técnica anterior que incluye un pre-reformador. Con la excepción del pre-reformador **105** adiabático y algunos intercambiadores de calor, la configuración de acuerdo con el Ejemplo 2 es la misma que la configuración de acuerdo con el Ejemplo 1 en la FIG. 2. Donde en la FIG. 2 y la FIG. 3 hay elementos similares, se usan los mismos números de referencia.

Una diferencia es que la corriente **10** de mezcla de gas de alimentación para el reformador se forma a partir de la corriente **203** de vapor de alimentación y la materia prima **6** agotada en azufre del reformador por mezclado seguido de intercambio de calor indirecto con los gases producto de la combustión en la sección **120** de convección del reformador **100**, pre-reformado en el pre-reformador **105** y calentamiento de nuevo en la sección **120** de convección. Por lo demás, la descripción de la configuración proporcionada para el Ejemplo 1 se aplica, cambiando lo que se deba cambiar, a la configuración del Ejemplo 2.

El proceso de acuerdo con el Ejemplo 2 se modeló usando un software comercial de simulación de procesos.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, se recicla aproximadamente un 67% del vapor producido en el sistema de vuelta al reformador en la alimentación mixta. Estos resultados muestran que se usa un mayor porcentaje de vapor producido en el proceso mediante el proceso en el reformador. Dicho de otra manera, se exporta menos vapor cuando se usa un pre-reformador.

La energía específica neta normalizada disminuye en aproximadamente un 0,3% en comparación con la energía específica neta del Ejemplo 1. Esto significa que la configuración en el Ejemplo 2 es ligeramente mejor que la configuración del Ejemplo 1 puesto que se requiere menos energía para producir una cantidad especificada de hidrógeno. La energía específica bruta para el Ejemplo 2 es un 7% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1. Sin beneficio por el vapor de exportación, la energía específica aumenta en aproximadamente un 7% sobre la energía específica neta para el Ejemplo 1. Esto es una mejora significativa respecto a la energía específica bruta del Ejemplo 1.

Ejemplo 3 (comparativo)

En la FIG. 4 se muestra la configuración de acuerdo con el Ejemplo 3. La FIG. 4 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno del tipo de la técnica anterior que incluye un pre-reformador. En esta configuración se usa un reactor **303** de conversión de temperatura media en lugar de un reactor de conversión de alta temperatura. Parte de la recuperación de calor se ha modificado en consecuencia. Por lo demás, la configuración del Ejemplo 3 es muy similar a la configuración del Ejemplo 2. Cuando hay elementos similares en las FIGS. 2, 3 y 4, se usan los mismos números de referencia.

La descripción de la configuración proporcionada para los Ejemplos 1 y 2 se aplica, cambiando lo que se deba cambiar, a la configuración del Ejemplo 3. Las diferencias resultarán evidentes para un experto en la materia basándose en el diagrama de flujo de proceso.

El proceso de acuerdo con el Ejemplo 3 se modeló usando un software comercial de simulación de procesos.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, se recicla aproximadamente un 64% del vapor producido en el sistema de vuelta al reformador en la alimentación mixta. Estos resultados muestran que se usa un mayor porcentaje de vapor producido en el proceso mediante el proceso en el reformador según se compara con el Ejemplo 1, pero ligeramente menos vapor que en el Ejemplo 2.

La energía específica neta normalizada disminuye en aproximadamente un 1,5% en comparación con la energía específica neta del Ejemplo 1. Esto significa que usando un reactor de conversión de temperatura media como en el Ejemplo 3 en lugar de un reactor de conversión de alta temperatura como en la configuración del Ejemplo 1, se requiere menos energía para producir una cantidad especificada de hidrógeno. La energía específica bruta para el Ejemplo 3 es un 8% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1. Sin beneficio por el vapor de exportación, la energía específica aumenta aproximadamente un 8% sobre la energía específica neta para el Ejemplo 1. Esto es una mejora significativa respecto a la energía específica bruta del Ejemplo 1.

Ejemplo 4 (comparativo)

En la FIG. 5 se muestra la configuración de acuerdo con el Ejemplo 4. La FIG. 5 es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno del tipo de la técnica anterior que incluye un pre-reformador y un

reformador **107** de transferencia de calor convectivo. Se describe un reformador de transferencia de calor convectivo en la Patente de Estados Unidos N° 5.264.202. Como se muestra en este ejemplo, puede usarse un reformador de transferencia de calor convectivo para minimizar o eliminar la exportación de vapor. Sin embargo, un problema es que se requiere una mayor inversión de capital para el reformador de transferencia de calor convectivo y/o una actualización de una instalación de producción existente es difícil.

La configuración de acuerdo con el Ejemplo 4 es similar a la configuración de acuerdo con el Ejemplo 2 en la FIG. 3. Cuando hay elementos similares en la FIG. 3 y la FIG. 5, se usan los mismos números de referencia.

Una diferencia es que el efluente del pre-reformador **105** se divide en una corriente **10** de mezcla de gas de alimentación para el reformador y una corriente **11** de alimentación de transferencia de calor convectivo al reformador. La corriente **11** de alimentación de transferencia de calor convectivo al reformador se introduce en tubos de reformador en el reformador **107** de transferencia de calor convectivo. Se introduce una corriente que comprende la mezcla **12** de gas reformado en el reformador **107** de transferencia de calor convectivo para proporcionar calor para reformar la corriente **11** de alimentación. Se extrae una corriente **13** efluente formada a partir de la mezcla **12** de gas reformado y una mezcla formada a partir del reformado de la corriente **11** de alimentación del reformador **107** de transferencia de calor convectivo. La corriente **13** efluente se hace pasar a través de la caldera **301**, un reactor **302** de conversión de alta temperatura y otros diversos intercambiadores de calor corriente abajo del reactor **302** de conversión.

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

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de entrada y los resultados para esta configuración.

El proceso de acuerdo con el Ejemplo 4 se modeló usando un software comercial de simulación de procesos.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, se recicla todo el vapor producido en el sistema de vuelta al reformador en la alimentación mixta. No se exporta vapor.

La energía específica neta normalizada aumenta en un 2,3% en comparación con la energía específica neta del Ejemplo 1. Esto significa que la configuración en el Ejemplo 4 es ligeramente peor que la configuración del Ejemplo 1 puesto que se requiere más energía para producir una cantidad especificada de hidrógeno. Sin embargo, si no puede obtenerse beneficio por el vapor de exportación, la configuración del Ejemplo 4 parece más atractiva, puesto que la penalización es solo del 2,3% en comparación con el 16% para el Ejemplo 1. La energía específica bruta para el Ejemplo 4 es un 2,3% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1, mientras que la energía específica bruta para el Ejemplo 1 es un 16% mayor que la energía específica neta del Ejemplo 1.

Ejemplo 5

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

La corriente **610** de mezcla de gas de alimentación para el reformador se introduce en una pluralidad de tubos **625** de reformador que contienen catalizador del reformador **600** catalítico con vapor donde se hacen reaccionar hidrocarburos y vapor en una reacción de reformado para formar gas de síntesis. El gas de síntesis se extrae de la pluralidad de tubos **625** de reformador que contienen catalizador como una mezcla **612** de gas reformado que comprende H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , y H_2O .

La mezcla **612** de gas reformado se hace pasar a través de los intercambiadores de calor **680**, **311** y **315**, y después se hace pasar a un reactor **602** de conversión agua-gas para formar un efluente **614** del reactor de conversión. El reactor **602** de conversión contiene un catalizador de conversión de temperatura media. El efluente **614** del reactor de conversión se hace pasar a través de los intercambiadores de calor **314**, **318**, **312**, **316** y **321** y después por el separador **323** de agua. El agua **171** del separador **323** de agua se recicla de vuelta al proceso. Se proporciona agua adicional para formar vapor mediante el agua **170** de constitución. La corriente **16** agotada en agua, que contiene CO_2 , H_2 , y CO se hace pasar al extractor **320** de CO_2 donde se retira un 99% del CO_2 de la corriente para formar de esta manera la corriente **691** de subproducto de CO_2 y la corriente **693** agotada en CO_2 .

La corriente **693** agotada en CO_2 se hace pasar al sistema **330** de adsorbedor de presión oscilante. El sistema **330** de adsorbedor de presión oscilante separa el hidrógeno de los otros componentes en la mezcla convertida de gas reformado para formar una corriente **699** de hidrógeno como producto y un gas **698** residual de PSA, el gas **698** residual de PSA se divide en una parte **630** del gas residual y una parte **697** del gas residual. La parte **630** se usa para formar una parte del combustible para el reformador y la parte **697** se usa para formar una parte de la alimentación para el reformador.

La materia prima **1** para el reformador, en este ejemplo gas natural, se mezcla con una corriente **2** de reciclado de hidrógeno para formar una corriente **3** de alimentación que contiene hidrógeno. La corriente **3** de alimentación que

contiene hidrógeno se calienta por intercambio de calor indirecto para formar la corriente **5** de alimentación calentada que contiene hidrógeno. La corriente **3** de alimentación que contiene hidrógeno se calienta por intercambio de calor indirecto con una corriente **614** efluente del reactor de conversión del reactor **602** de conversión en el intercambiador **312** de calor y se calienta adicionalmente por intercambio de calor indirecto con la mezcla **612** de gas reformado en el intercambiador **311** de calor. La corriente **614** efluente del reactor de conversión se forma a partir de una mezcla **612** de gas reformado del reformador **600** por reacción en el reactor **602** de conversión.

La corriente **5** de alimentación calentada que contiene hidrógeno se introduce en la unidad **300** de hidrodesulfuración para retirar el azufre y formar una materia prima **306** agotada en azufre del reformador. El azufre en la materia prima para el reformador se retira para evitar el envenenamiento del catalizador de reformado.

La parte **697** del gas residual se comprime en el compresor **340**, se calienta en el intercambiador **325** de calor para formar de esta manera la corriente **695**. La corriente **695** se mezcla con la materia prima **306** agotada en azufre del reformador desde la unidad **300** de hidrodesulfuración para formar de esta manera la corriente **606** de mezcla. La corriente **606** de mezcla se mezcla con la corriente **603** de vapor, se calienta en la sección **620** de convección del reformador **600** y se hace pasar al pre-reformador **605**. El efluente del pre-reformador **605** se calienta por intercambio de calor indirecto con los gases producto de la combustión en la sección **620** de convección para formar la corriente **610** de mezcla de gas de alimentación para el reformador.

La corriente **610** de mezcla de gas de alimentación para el reformador se forma a partir de una mezcla pre-reformada formada a partir de la corriente **603** de vapor de alimentación, la parte **697** de la corriente de gas residual después de la compresión y el calentamiento, y la materia prima **1** del reformador después del calentamiento y la hidrodesulfuración.

En este ejemplo, no se recicla nada del gas **698** residual al reactor de conversión.

El calor para la reacción de reformado se proporciona quemando un combustible y el oxígeno en el aire en la sección **650** de combustión del reformador **600**.

Se proporciona el combustible desde la parte **630** de la corriente de gas residual, que se calienta en el intercambiador **324** de calor y después se introduce en la sección **650** de combustión. El combustible para la combustión también se proporciona mediante un combustible **634** complementario, que se introduce en la sección **650** de combustión. En este ejemplo el combustible complementario es gas natural.

Se introduce aire **633** precalentado en la sección **650** de combustión. El aire **633** precalentado se forma calentando vapor **101** de aire comprimido por intercambio de calor indirecto en la sección **620** de convección.

Se extrae una mezcla **660** de gas de producto de combustión desde la sección **650** de combustión y se usa para calentar diversas corrientes en la sección **620** de convección por intercambio de calor indirecto. En el diagrama de flujo de proceso en la FIG. 6, se genera vapor por intercambio de calor indirecto entre el agua y una corriente formada a partir de la mezcla **612** de gas reformado y entre el agua y una corriente formada a partir de la mezcla **660** de gas de producto de combustión. El agua **676** que se ha precalentado y desaireado en el desaireador **410**, se alimenta en un tambor **640** de vapor. El tambor de vapor típicamente está elevado. El agua **677** del tambor **640** de vapor se dirige al intercambiador **680** de calor que proporciona intercambio de calor indirecto entre el agua y la mezcla **612** de gas reformado. El agua del tambor **640** de vapor también se dirige a la sección **620** de convección para el intercambio de calor indirecto entre el agua y la mezcla **660** de gas de producto de combustión. Una mezcla bifásica de vapor y agua fluye desde el intercambiador **680** de calor y la sección **620** de convección de vuelta al tambor **640** de vapor. Se extrae una corriente **655** de vapor saturado del tambor **640** de vapor mientras el agua líquida se recircula a los intercambiadores de calor para formar más vapor. La corriente **655** de vapor saturado se supercalienta en la sección **620** de convección. El vapor supercalentado se usa para reponer la corriente **603** de vapor de alimentación en este ejemplo sin formar vapor de exportación.

El proceso mostrado en el diagrama de flujo de proceso en la FIG. 6 se modeló usando un software comercial de simulación de procesos.

En Tabla 1 se resumen la razón de vapor a carbono, S/C , que es un parámetro de entrada, y los resultados para esta configuración. Los resultados incluyen la razón de vapor usada para reformado a vapor total producido, S/S_T , y la energía específica neta y bruta.

Como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo con los resultados de simulación, todo el vapor producido en el sistema se recicla de vuelta al reformador en la alimentación mixta. No se exporta vapor en esta configuración.

La energía específica neta normalizada disminuye en aproximadamente un 1,8% en comparación con la energía específica neta del Ejemplo 1. El consumo de energía específica es menor que el consumo de energía específica en el Ejemplo 1 incluso cuando se obtiene beneficio por el vapor de exportación.

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

5

TABLA 1

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

REIVINDICACIONES

1. Un método para generar hidrógeno y/o gas de síntesis en una instalación (601) de producción que comprende:

5 extraer una mezcla (612) de gas reformado que comprende H_2 , CO, CO_2 y H_2O a partir de una pluralidad de tres o más tubos (625) de reformador que contienen catalizador de un reformador (600);
 hacer pasar al menos una parte de la mezcla de gas reformado a un lavador (320) de CO_2 para formar una corriente (691) de subproducto de CO_2 y una mezcla (693) de gas reformado agotado en CO_2 ;
 10 hacer pasar al menos una parte de la mezcla (693) de gas reformado agotado en CO_2 a un adsorbedor (330) de presión oscilante para formar una corriente (699) de gas producto de H_2 y una corriente (698) de gas residual, en la que la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_T , y contiene menos del 10% en moles de CO_2 y menos del 65% en moles de H_2 ;
 opcionalmente introducir una primera parte (696) de la corriente de gas residual en un reactor (602) de conversión, en el que la primera parte (696) de la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_1 ;
 15 formar una corriente (610) de mezcla de gas de alimentación para el reformador a partir de una corriente (603) de vapor de alimentación, una segunda parte (695) de la corriente de gas residual, y una corriente (1) de materia prima para el reformador que comprende un hidrocarburo, en la que la corriente (603) de vapor de alimentación tiene un primer caudal másico de vapor, R_1 y en la que la segunda parte (695) de la corriente de gas residual tiene un caudal másico, W_2 ,
 20 introducir la corriente (610) de mezcla de gas de alimentación para el reformador en la pluralidad de tubos (625) de reformador que contienen catalizador y hacer reaccionar el hidrocarburo con el vapor en una reacción de reformado para formar la mezcla (612) de gas reformado;
 introducir una corriente (632) de combustible que comprende gases combustibles en una sección (650) de combustión del reformador (600), comprendiendo la corriente de combustible una tercera parte (630) de la corriente de gas residual y opcionalmente una corriente (634) de combustible complementario, teniendo la
 25 tercera parte de la corriente de gas residual un caudal másico, W_3 , y habiéndose precalentado al menos una parte del combustible mediante intercambio de calor entre una mezcla de gas de producto de combustión y/o la mezcla de gas reformado;
 introducir una corriente (633) de oxidante que contiene oxígeno en la sección (650) de combustión del reformador (600);
 30 quemar los gases combustibles con el oxígeno en la sección (650) de combustión para formar la mezcla (660) de gas de producto de combustión y generar calor para suministrar energía para la reacción de reformado;
 extraer la mezcla (660) de gas de producto de combustión de la sección (650) de combustión del reformador;
 y generar una corriente (655) de gas intermedia que comprende vapor de una corriente (677) que contiene
 35 agua líquida por intercambio de calor indirecto entre la corriente que contiene agua líquida y al menos una de una corriente formada a partir de la mezcla (612) de gas reformado y una corriente formada a partir de la mezcla (660) de gas de producto de combustión, la corriente (655) de gas intermedia que comprende vapor tiene una presión de 2 MPa a 12 MPa y tiene un segundo caudal másico de vapor, R_2 , en el que

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

40

2. El método de la reivindicación 1 en el que $\frac{W_1 + W_2}{W_T} < 0,35$.

3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que $0 \leq \frac{W_1}{W_T} \leq 0,1$.

45 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que $0,8 \leq \frac{W_1 + W_2 + W_3}{W_T} \leq 1$.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la corriente de subproducto de CO_2 contiene de 80 a 100% en moles de CO_2 en una base seca.

50 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la corriente de combustible tiene una concentración de hidrógeno de 0 a menos del 50% en moles de H_2 .

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

55 reponer la corriente (603) de vapor de alimentación desde una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente (655) de gas intermedia que comprende vapor.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además:

supercalentar al menos una parte de la corriente (655) de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente (655) de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla (612) de gas reformado u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado para formar de esta manera una corriente (656) de gas intermedia supercalentada; y reponer la corriente (603) de vapor de alimentación desde una corriente formada a partir de al menos una parte de la corriente (656) de gas intermedia supercalentada; y/o

supercalentar al menos una parte de la corriente de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas de producto de combustión para formar de esta manera una corriente de gas intermedia supercalentada; y reponer la corriente de vapor de alimentación desde al menos una parte de la corriente de gas intermedia supercalentada.

9. El método de la reivindicación 8 en el que la corriente (656) de gas intermedia supercalentada se supercalienta en 40° C a 175° C.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la corriente (655) de gas intermedia que comprende vapor tiene una presión de 2 MPa a 5 MPa.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además:

introducir al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado con una temperatura de 185° C a 230° C en un reactor (602) de conversión que contiene catalizador basado en óxido de cobre.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además:

supercalentar la corriente (655) de gas intermedia por intercambio de calor indirecto entre la corriente (655) de gas intermedia y al menos una parte de la corriente formada a partir de la mezcla (612) de gas reformado u otra corriente formada a partir de la mezcla de gas reformado para formar de esta manera una corriente (656) de gas intermedia supercalentada;

hacer pasar al menos una parte de la corriente (656) de gas intermedia supercalentada a través de una turbina de vapor (597) para generar energía y para formar de esta manera un efluente (657) de la turbina de vapor a partir de la corriente (656) de gas intermedia supercalentada; y reponer la corriente (603) de vapor de alimentación desde al menos una parte del efluente (657) de la turbina de vapor.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de formar la corriente (610) de mezcla de gas de alimentación para el reformador comprende:

mezclar la segunda parte (695) de la corriente de gas residual (698) y la corriente (1) de materia prima para el reformador para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para la unidad de hidrosulfuración; hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para la unidad de hidrosulfuración a una unidad (300) de hidrosulfuración para formar una corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre desde un efluente de la unidad de hidrosulfuración; mezclar la corriente (603) de vapor de alimentación y la corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador; y hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador a un pre-reformador (605) para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador a partir de un efluente del pre-reformador; o hacer pasar la corriente (1) de materia prima para el reformador a una unidad (300) de hidrosulfuración para formar una corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre a partir de un efluente de la unidad (300) de hidrosulfuración; mezclar la segunda parte (695) de la corriente de gas residual, la corriente (603) de vapor de alimentación y la corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador; y hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador a un pre-reformador (605) para formar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el reformador a partir de un efluente (605) del pre-reformador; o hacer pasar la corriente de materia prima para el reformador a una unidad (300) de hidrosulfuración para formar una corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre a partir de un efluente de la unidad (300) de hidrosulfuración; mezclar la corriente de vapor de alimentación y la corriente de materia prima para el reformador agotada en azufre para formar una corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador; hacer pasar la corriente de mezcla de gas de alimentación para el pre-reformador a un pre-reformador (605) para formar una corriente efluente del pre-reformador; y mezclar la corriente efluente del pre-reformador y la segunda parte (695) de la corriente (698) de gas residual para formar la corriente (610) de mezcla de gas de alimentación para el reformador.

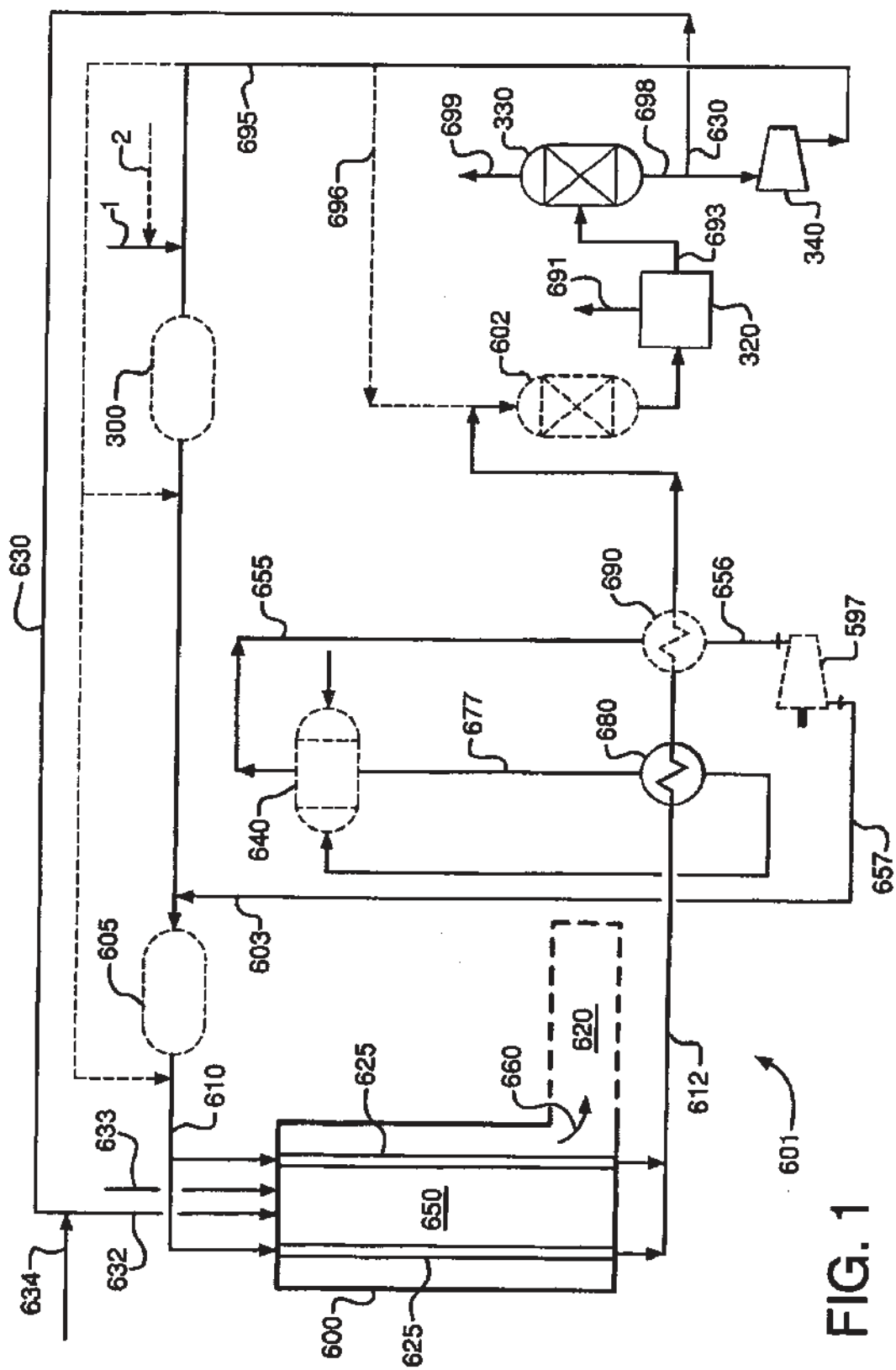


FIG. 1

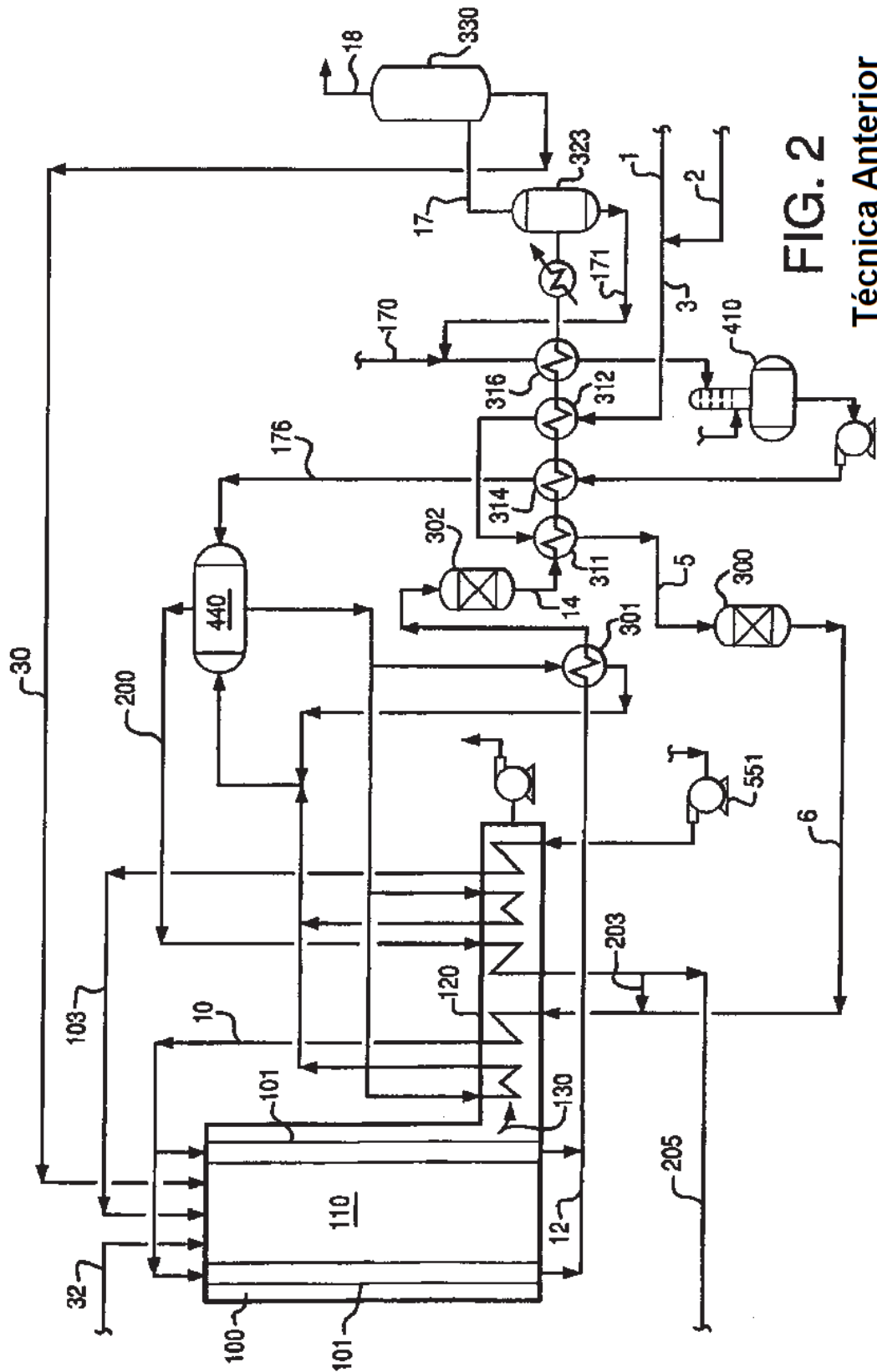


FIG. 2
Técnica Anterior

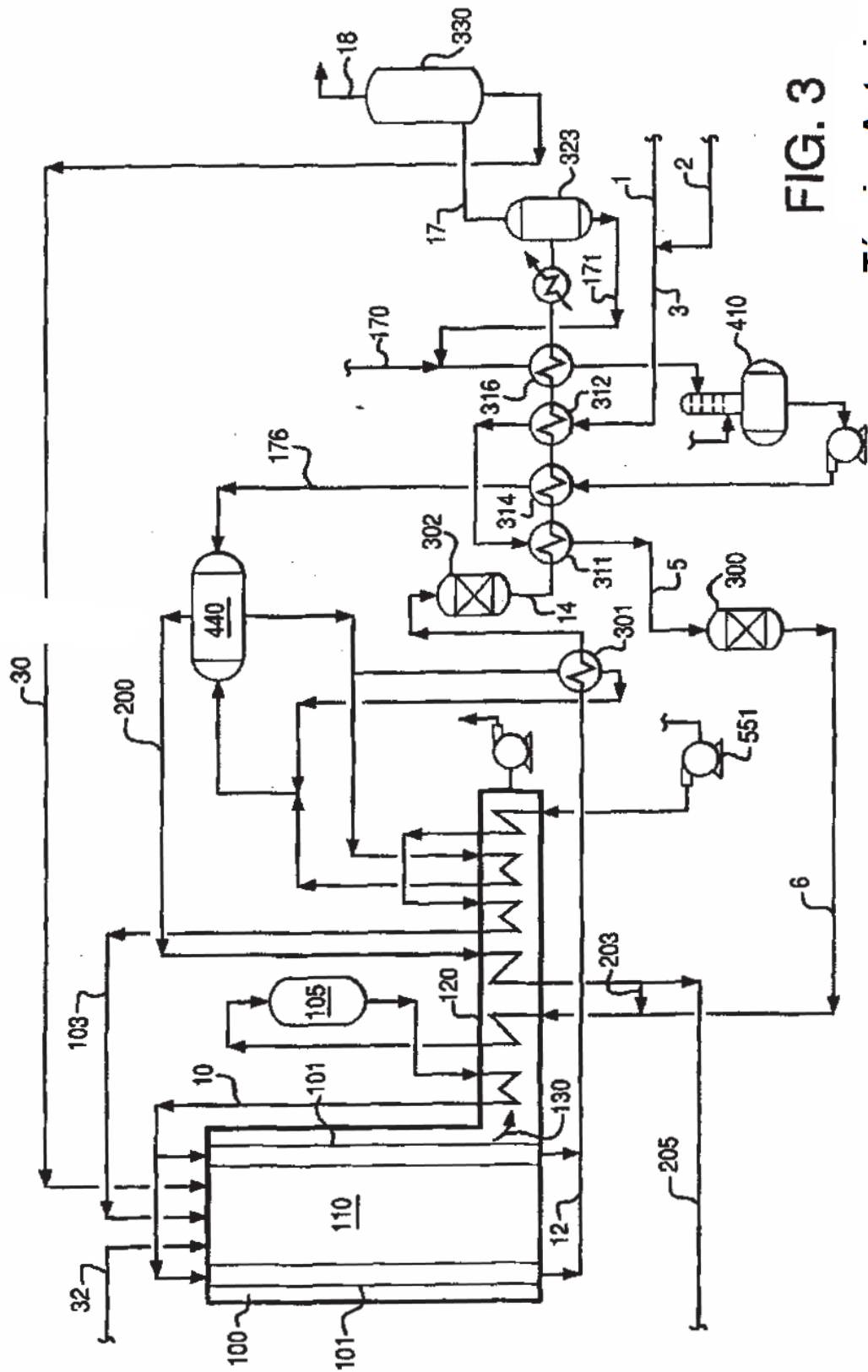


FIG. 3
Técnica Anterior

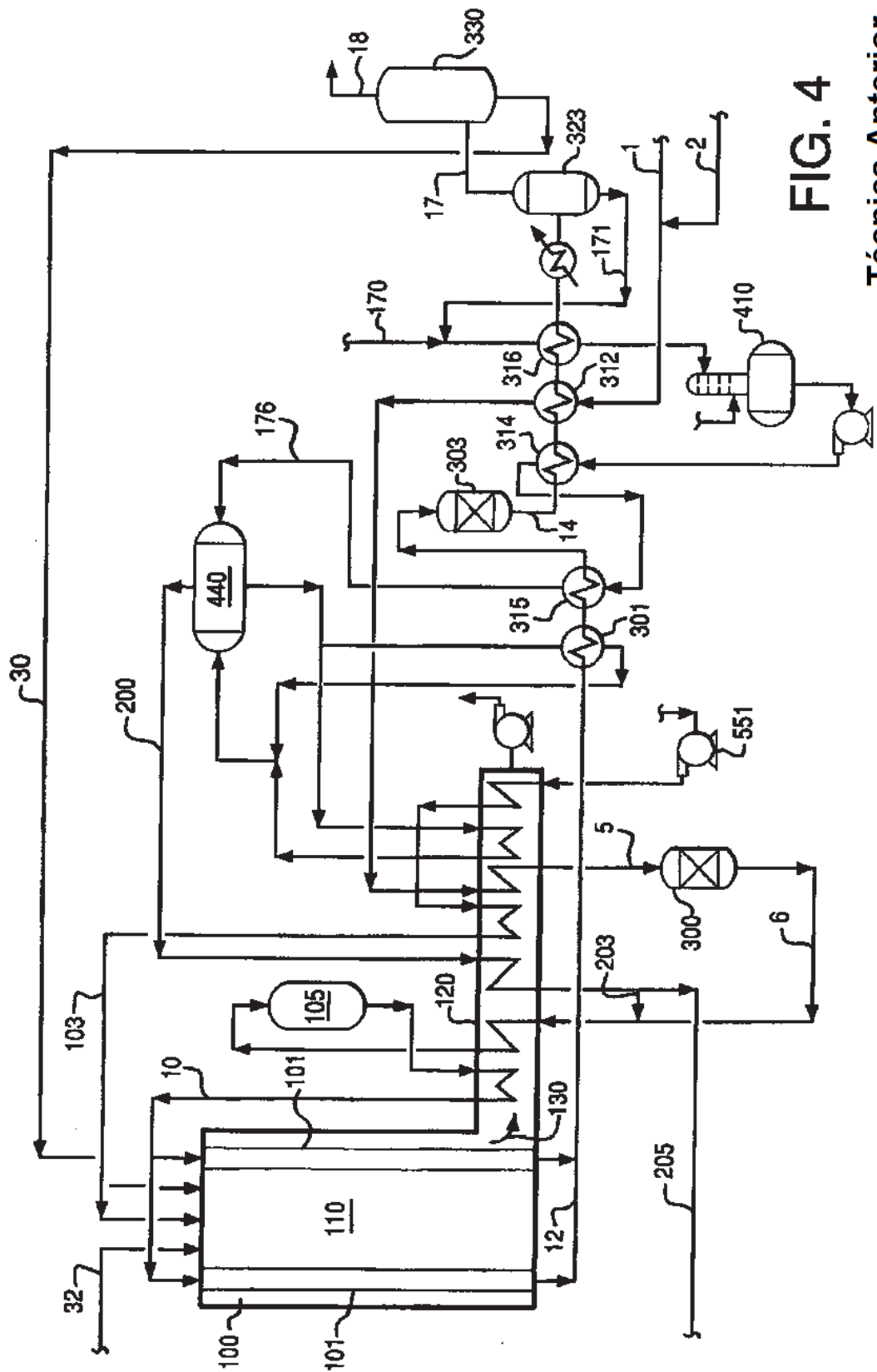


FIG. 4
Técnica Anterior

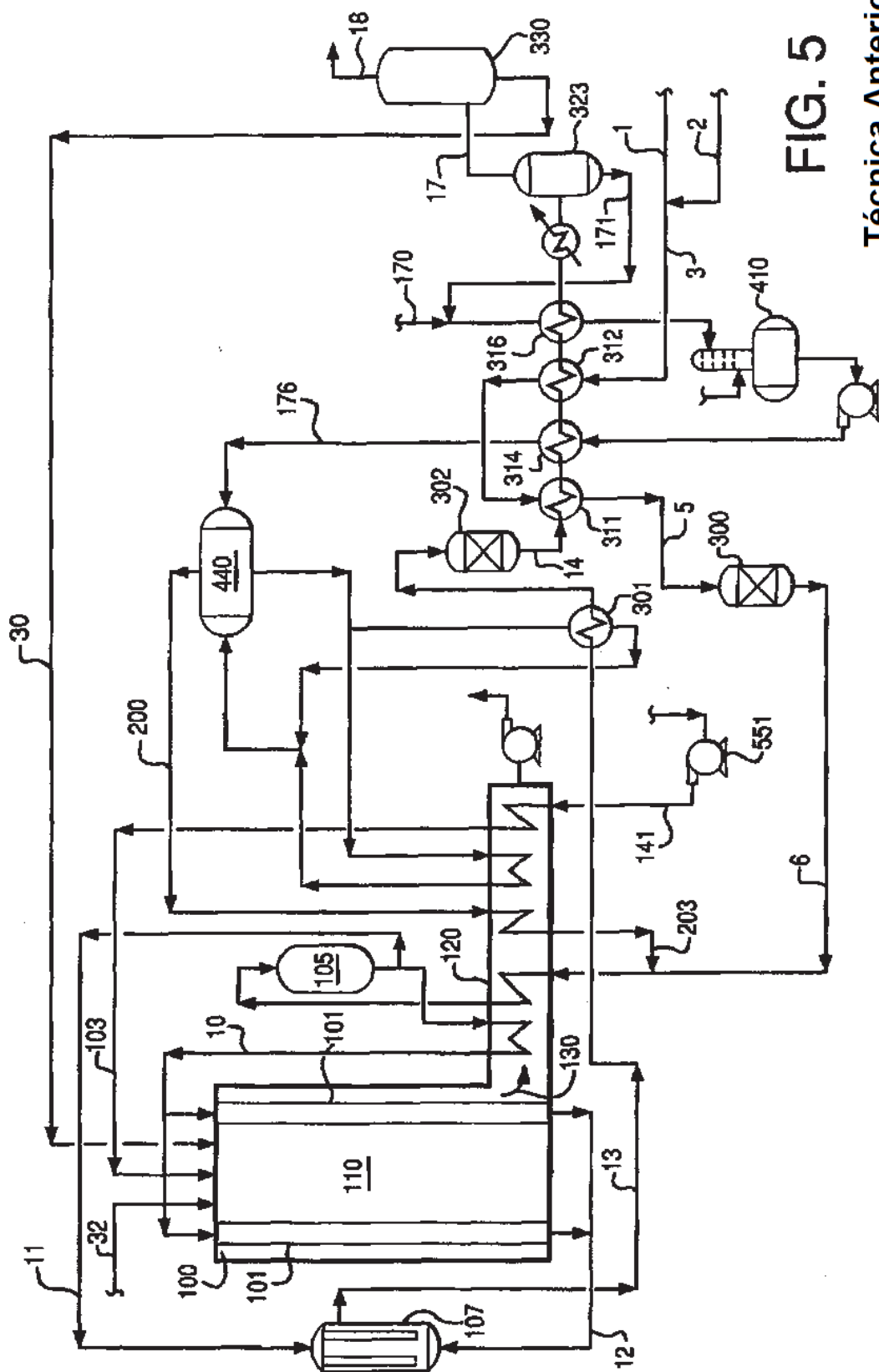


FIG. 5

Técnica Anterior

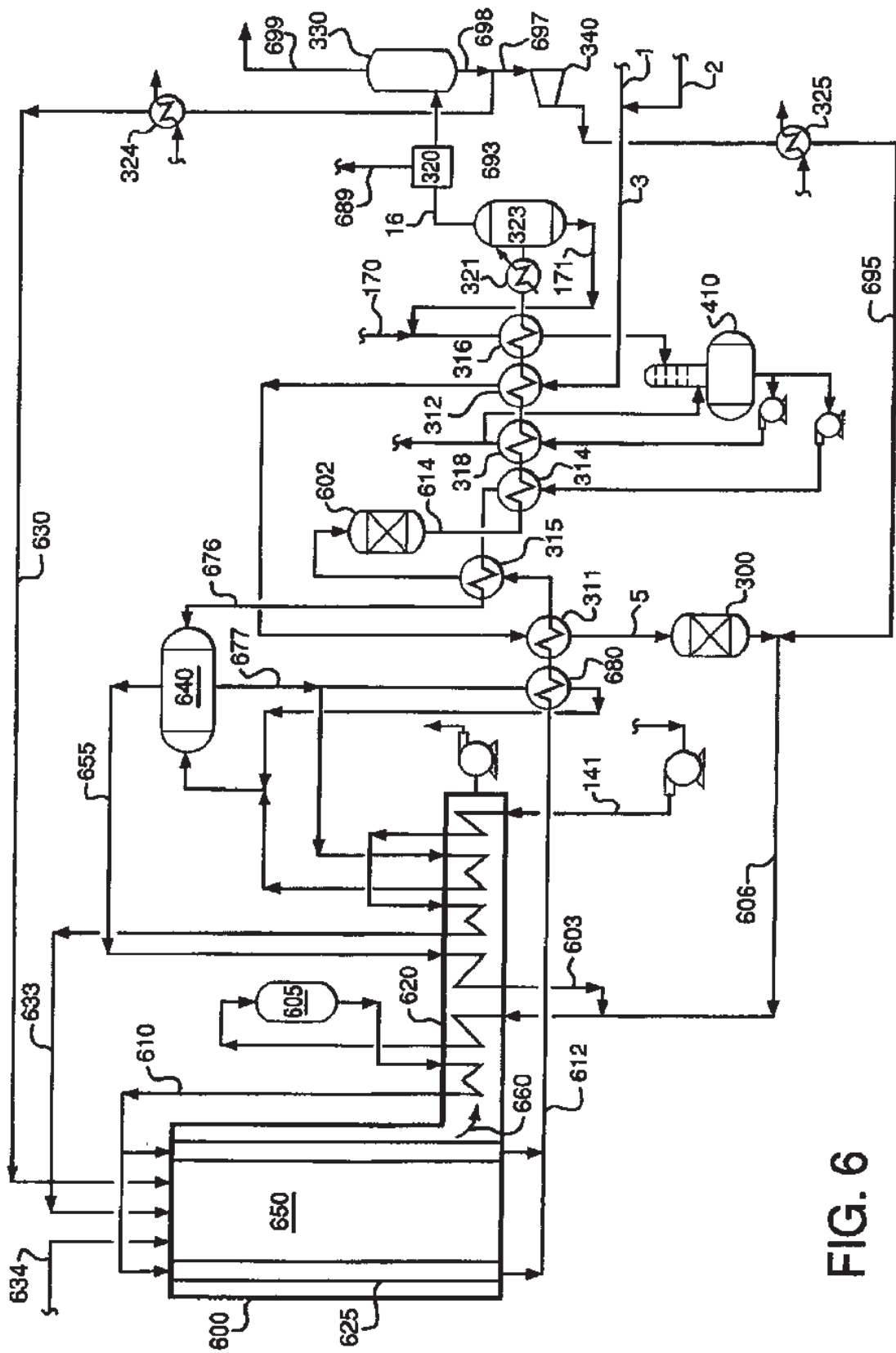


FIG. 6