

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 250**

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: **26.03.2008** **E 08102939 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015** **EP 1977993**

54 Título: **Reformado catalítico de vapor con reciclado**

30 Prioridad:

**26.03.2007 US 691039**

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

**18.02.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PENG, XIANG-DONG;  
O'LEARY, JAMES RICHARD;  
HERB, BLAINE EDWARD y  
JAMBUNATHAN, KRISHNAKUMAR**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 560 250 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Reformado catalítico de vapor con reciclado

## 5 ANTECEDENTES

La presente invención está dirigida a un método para generar hidrógeno en un reformador catalítico de vapor.

10 En un procedimiento convencional de reformado catalítico por vapor, se introduce una carga de alimentación de reformador en una unidad de desulfuración para eliminar azufre y formar una carga de alimentación del reformador pobre en azufre. Al azufre de la carga de alimentación del reformador es eliminado para evitar el envenenamiento del catalizador de reformado. Además, en una unidad de hidrodeshulfuración, al menos una porción de los hidrocarburos insaturados de la carga de alimentación del reformador se convierte en hidrocarburos saturados.

15 La carga de alimentación del reformador pobre en azufre se combina con un gas que contiene vapor (por ejemplo, vapor para uso industrial) para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre (alimentación mixta). Opcionalmente, la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre puede ser calentada y luego prerreformada en un prerreformador en el que se reforma una porción del hidrocarburo mediante vapor para formar hidrógeno y monóxido de carbono.

20 Se introduce en un reformador catalítico de vapor la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre o el efluente del prerreformador como una mezcla gaseosa de alimentación del reformador. Opcionalmente, la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede ser calentada antes de ser introducida en el reformador catalítico de vapor. En el reformador catalítico de vapor, el hidrocarburo es reformado mediante vapor sobre un catalizador de reformado para formar una mezcla gaseosa reformada. Generalmente, la mezcla gaseosa reformada comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, e hidrocarburo no convertido y vapor.

30 Los reformadores catalíticos de vapor tienen numerosos tubos reactores que contienen catalizador de reformado por vapor denominados tubos reformadores, generalmente dispuestos paralelos entre sí en el reformador. El reformador es un tipo de horno en el que se quema un combustible de forma externa a los tubos reformadores para proporcionar calor para las reacciones de reformado. Se introducen combustible y oxidante, normalmente aire, a través de quemadores que generan energía calorífica que es transferida a los tubos reformadores mediante radiación y convección.

35 La mezcla gaseosa de alimentación del reformador es introducida en los tubos reformadores, en los que tienen lugar reacciones de reformado para formar una mezcla gaseosa reformada. La mezcla gaseosa reformada procedente de los tubos reformadores es recogida en un colector común. La mezcla gaseosa reformada es retirada del reformador como efluente. La mezcla gaseosa reformada es generalmente denominada gas de síntesis o gas sintético. La mezcla gaseosa reformada puede ser tratada ulteriormente en un reactor de conversión y/o separada en un sistema de adsorción por oscilación de la presión de hidrógeno para formar una corriente de producto que contiene hidrógeno. Alternativamente, la mezcla gaseosa reformada como gas de síntesis puede ser usada para sintetizar otros productos químicos, por ejemplo metanol.

45 Una gran parte del calor contenido en esta mezcla gaseosa reformada es recuperada en un intercambiador de calor, denominado caldera de recuperación para producir vapor. El vapor generado en la caldera de recuperación puede ser usado para formar el gas que contiene vapor usado para la reacción de reformado y/o puede ser exportado a otro proceso cercano.

50 Además de para proporcionar hidrógeno a refinerías, las instalaciones de producción de hidrógeno son requeridas a menudo para proporcionar una cantidad mínima de vapor de exportación bajo contrato. El vapor de exportación es vapor producido por la instalación de producción de hidrógeno que es exportado a otro proceso.

55 Hay ocasiones en las que la tasa de producción de hidrógeno desciende por debajo de la capacidad de diseño (es decir, baja producción). La tasa de producción de hidrógeno puede disminuir debido a la variación normal en la demanda de hidrógeno. La tasa de producción de hidrógeno puede disminuir debido a la falta de demanda en una refinería. La tasa de producción de hidrógeno puede disminuir debido a la falta de demanda del conducto de hidrógeno.

60 Un problema que ocurre durante la reducción de producción de hidrógeno es que la cantidad de vapor producido por la instalación de producción de hidrógeno también disminuye. Parte de esta disminución en la producción de vapor es debida a la reducción de efluente disponible procedente del reformador y del calor asociado procedente del efluente para la caldera de recuperación. La cantidad de calor producido está directamente emparejada con la cantidad de hidrógeno producido. Esto puede llevar a una situación en la que la demanda de vapor de exportación no pueda ser atendida debido a la baja producción de hidrógeno.

Sería deseable producir eficientemente vapor en una instalación de producción de hidrógeno con diversas tasas de producción de hidrógeno, en particular durante condiciones de baja producción.

BREVE COMPENDIO

5 La presente invención versa sobre un método para generar hidrógeno en una instalación de producción. Más específicamente, la presente invención versa sobre un método para generar hidrógeno usando un reformador catalítico de vapor.

10 El método comprende (a) formar una mezcla gaseosa de alimentación del reformador a partir de un gas que contiene vapor, de una carga de alimentación del reformador pobre en azufre y de una mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor; (b) introducir la mezcla gaseosa de alimentación del reformador en varios tubos reformadores de un reformador catalítico de vapor que contienen un catalizador para formar una mezcla gaseosa reformada que comprende hidrógeno; (c) quemar un combustible de forma externa a los varios tubos reformadores que contienen un catalizador para suministrar energía para reformar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador; (d) hacer pasar la mezcla gaseosa reformada o una porción de la mezcla gaseosa reformada desde los 15 varios tubos reformadores que contienen un catalizador al interior de una caldera para formar un efluente de caldera a partir de la mezcla gaseosa reformada o de la porción de la mezcla gaseosa reformada y para generar vapor a partir de una alimentación que contiene agua líquida; y (e) formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor a partir de una porción del efluente de la caldera, conteniendo vapor la mezcla gaseosa separada de 20 reciclado que contiene vapor procedente del efluente del reformador.

En las reivindicaciones se dan a conocer realizaciones ventajosas adicionales.

25 La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender enfriar la primera porción del efluente de la caldera para formar una porción enfriada del efluente de la caldera; y comprimir la porción enfriada del efluente de la caldera para formar una porción comprimida del efluente de la caldera para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender, además, calentar la porción comprimida del efluente de la caldera.

30 El método puede comprender, además, hacer pasar una segunda porción del efluente de la caldera a al menos un intercambiador de calor para calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida. El método puede comprender, además, hacer pasar la carga de alimentación del reformador a una unidad de desulfuración para formar la carga de alimentación del reformador 35 pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador.

40 La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una primera mezcla gaseosa a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre; y combinar la primera mezcla gaseosa con el gas que contiene vapor. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y la carga de alimentación del reformador pobre en azufre pueden combinarse en un eyector de compresor para formar la primera mezcla gaseosa.

45 La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y del gas que contiene vapor; y combinar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor con la carga de alimentación del reformador pobre en azufre. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y el gas que contiene vapor pueden combinarse en un eyector de compresor para formar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor.

50 La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor; y combinar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. La mezcla de carga de alimentación pobre en azufre y la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor pueden combinarse en un eyector de compresor.

55 La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor; introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre en un prerreformador para formar una mezcla gaseosa prerreformada; y combinar la mezcla gaseosa prerreformada con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. La mezcla gaseosa prerreformada y la mezcla gaseosa separada de 60 reciclado que contiene vapor pueden combinarse en un eyector de compresor.

65 La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una primera mezcla gaseosa a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre; combinar la primera mezcla gaseosa con el gas que contiene vapor

5 para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre; e introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado en un prerreformador para prerreformar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y la carga de alimentación del reformador pobre en azufre pueden combinarse en un eyector de compresor para formar la primera mezcla gaseosa.

10 La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y del gas que contiene vapor; combinar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor con la carga de alimentación del reformador pobre en azufre para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado; e introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado en un prerreformador para prerreformar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y el gas que contiene vapor pueden combinarse en un eyector de compresor para formar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor.

20 La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor; combinar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado; e introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado en un prerreformador para prerreformar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador.

25 La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender hacer pasar el efluente de la caldera a al menos un intercambiador de calor para formar un efluente de intercambiador de calor; calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida; y tomar una primera porción del efluente del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender, además, enfriar la porción del efluente del intercambiador de calor para formar una porción enfriada del efluente del intercambiador de calor; y comprimir la porción enfriada del efluente del intercambiador de calor para formar una porción comprimida del efluente del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender, además, calentar la porción comprimida del efluente del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. El método puede comprender, además, hacer pasar la carga de alimentación del reformador a una unidad de desulfuración para formar la carga de alimentación del reformador pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador.

40 La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender hacer pasar el efluente de la caldera a un reactor de conversión para formar un efluente de reactor de conversión; y tomar una primera porción del efluente del reactor de conversión para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender, además, enfriar la primera porción del efluente del reactor de conversión para formar una porción enfriada del efluente del reactor de conversión; y comprimir la porción enfriada del efluente del reactor de conversión para formar una porción comprimida del efluente del reactor de conversión para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender, además, calentar la porción comprimida del efluente del reactor de conversión para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. El método puede comprender, además, hacer pasar una segunda porción del efluente del reactor de conversión a al menos un intercambiador de calor para calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida. El método puede comprender, además, hacer pasar la carga de alimentación del reformador a una unidad de desulfuración para formar la carga de alimentación del reformador pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador.

55 En los siguientes ejemplos no limitantes se ilustran realizaciones adicionales de la invención con referencia a los dibujos adjuntos.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

60 La FIGURA 1 es un esquema de una instalación de producción adecuada para ejecutar el método dado a conocer para la generación de hidrógeno.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

65 En aras de la simplicidad y la claridad, se omiten las descripciones detalladas de dispositivos, circuitos y métodos muy conocidos para no ofuscar la descripción con detalles innecesarios.

La presente invención versa sobre un método para la generación de hidrógeno en una instalación de producción.

El método comprende formar una mezcla gaseosa de alimentación de reformador a partir de un gas que contiene vapor, de una carga de alimentación del reformador pobre en azufre y de una mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. Según se muestra en la FIGURA 1, un gas **31** que contiene vapor es combinado con una carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre y con una mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. El gas **31** que contiene vapor, la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre y la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor pueden ser combinados en cualquier orden y pueden incluir el prerreformado en un prerreformador **8** según se describe más abajo.

La formación puede incluir una combinaciones de diversas etapas, por ejemplo mezclar, reaccionar, calentar, enfriar, comprimir, expandir, regular, separar, etc. Una mezcla se forma a partir de un primer gas y de un segundo gas si la mezcla comprende uno o más constituyentes elementales del primer gas y uno o más constituyentes elementales del segundo gas. Por ejemplo, una mezcla que comprenda carbono elemental y/o hidrógeno elemental provenientes de un primer gas que contenga metano, e hidrógeno elemental y/u oxígeno elemental provenientes de un segundo gas que contenga agua, se forma a partir del primer gas que contiene metano y del segundo gas que contiene agua. La mezcla puede comprender el elemento carbono y el elemento hidrógeno como metano procedente del primer gas que contiene metano y el elemento hidrógeno y el elemento oxígeno como agua procedente del segundo gas que contiene agua, o se puede hacer reaccionar al primer gas que contiene metano y al segundo gas que contiene agua para que la mezcla comprenda el elemento carbono procedente del primer gas que contiene metano y el elemento oxígeno procedente del segundo gas que contiene agua como dióxido de carbono.

Se forma una primera mezcla a partir de una segunda mezcla si la primera mezcla comprende uno o más constituyentes elementales procedentes de la segunda mezcla. Por ejemplo, puede formarse una primera mezcla que comprende carbono elemental, hidrógeno elemental y oxígeno elemental como dióxido de carbono, y puede formarse 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.

El gas que contiene vapor puede comprender más de un 99% de vapor en volumen.

Una mezcla gaseosa de alimentación de reformador es cualquier mezcla de especies moleculares adecuada para ser introducida en un reformador para generar hidrógeno. Una mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender metano y vapor.

Una carga de alimentación del reformador pobre en azufre es cualquier carga de alimentación del reformador en la que al menos una porción de la carga de alimentación del reformador haya pasado a través de una unidad de desulfuración. La carga de alimentación del reformador pobre en azufre puede comprender menos de 20 ppm de azufre, o menos de 10 ppm de azufre, o menos de 1 ppm de azufre, o menos de 50 ppb en función de volumen, y puede comprender menos de un 1% de vapor en volumen. La carga de alimentación del reformador puede ser gas natural, nafta, propano, emisiones de compuestos volátiles de refinería u otra carga de alimentación adecuada para formar hidrógeno y/o monóxido de carbono en un reformador. Una unidad de desulfuración es cualquier dispositivo conocido para eliminar al menos una porción del azufre de la carga de alimentación del reformador, por ejemplo una unidad de hidrodesulfuración que es muy conocida en la industria de las refinerías de petróleo. La FIGURA 1 muestra la carga **21** de alimentación del reformador pasada a la unidad **2** de desulfuración para formar la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre.

Una mezcla gaseosa de reciclado que contiene vapor se define como cualquier mezcla gaseosa que contenga vapor procedente del efluente del reformador que haya sido recuperado para su reciclado en el reformador. La mezcla gaseosa de reciclado que contiene vapor puede comprender más de un 10% de vapor en volumen, tal como entre un 25 % y un 95% de vapor en volumen.

Mezcla gaseosa "separada" de reciclado que contiene vapor significa que esta mezcla gaseosa de reciclado que contiene vapor no es usada para formar ni el gas que contiene vapor ni la carga de alimentación del reformador pobre en azufre.

El método comprende introducir la mezcla gaseosa de alimentación del reformador en varios tubos reformadores que contienen un catalizador de un reformador catalítico de vapor para formar una mezcla gaseosa reformada que comprende hidrógeno. Según se muestra en la FIGURA 1, la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador es introducida en el reformador **1** para formar la mezcla gaseosa reformada **15**.

El reformado catalítico por vapor, también denominado reformado de metano con vapor (SMR) o reformado por vapor, se define como cualquier procedimiento usado para convertir la carga de alimentación del reformador en un gas de síntesis mediante la reacción con vapor sobre un catalizador. El gas de síntesis, comúnmente denominado gas sintético, es una mezcla que comprende hidrógeno y monóxido de carbono.

Un reformador catalítico de vapor, también denominado reformador de metano por vapor, se define en la presente memoria como cualquier horno caldeado usado para convertir una carga de alimentación que contenga hidrógeno y carbono elementales en un gas de síntesis mediante una reacción con vapor sobre un catalizador con calor proporcionado por la combustión de un combustible. La carga de alimentación puede ser gas natural, metano, nafta, propano, emisiones de compuestos volátiles de refinería u otra carga de alimentación del reformador adecuada. Un reformador catalítico de vapor puede tener una pluralidad de tubos reformadores que contienen un catalizador a través de los cuales se hace pasar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador para formar una mezcla gaseosa reformada que comprende hidrógeno. Según se usa en la presente memoria, pluralidad significa al menos dos. Los tubos reformadores que contienen un catalizador han sido cargados con catalizador en forma de gránulos, relleno estructurado u otro relleno conocido en la técnica que contenga catalizador. En la técnica se conocen catalizadores adecuados para el reformado de la carga de alimentación del reformador. En la técnica se conocen materiales adecuados para fabricar tubos reformadores. En la técnica se conoce las temperaturas y las presiones operativas adecuadas para un reformador catalítico de vapor.

La proporción entre vapor y carbono de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador es un parámetro que generalmente se mantiene en un intervalo especificado. El vapor es más que un mero reactante en el reformador. Una proporción entre vapor y carbono que sea demasiado baja puede llevar a la formación de carbono en el catalizador del reformador y, con ello, a degradar de la actividad del catalizador del reformador. Si hay un reactor de conversión corriente abajo, una proporción entre vapor y carbono que sea demasiado baja puede llevar a una reducción excesiva del catalizador de conversión a base de hierro, lo que degrada la actividad del catalizador de conversión. Generalmente, es deseable mantener la proporción entre vapor y carbono tan baja como sea posible sin formación de carbono en el reformador ni reducción excesiva del catalizador de conversión, porque la eficiencia energética del procedimiento en su conjunto se degrada cuando la proporción entre vapor y carbono aumenta.

El método comprende quemar un combustible de forma externa a los varios tubos reformadores que contienen un catalizador para suministrar energía para reformar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador. La reacción en conjunto para el reformado de la mezcla gaseosa de alimentación para formar la mezcla gaseosa reformada es un proceso endotérmico. Según se ha expuesto más arriba, un reformador es un horno caldeado, lo que significa que incluye caldeo por combustión. Se usa un sistema de combustión (no mostrado) para quemar un combustible para proporcionar energía para el proceso endotérmico. En la técnica se conocen sistemas de combustión incluidos quemadores adecuados. Los productos de combustión, también denominados gases de combustión (no mostrados) son eliminados del reformador y pueden pasar a través de diversos dispositivos de recuperación del calor (no mostrados), según se conoce en la técnica.

El método comprende hacer pasar la mezcla gaseosa reformada o una porción de la mezcla gaseosa reformada desde los varios tubos reformadores que contienen un catalizador al interior de una caldera para formar un efluente de caldera a partir de la mezcla gaseosa reformada o de la porción de la mezcla gaseosa reformada. Con referencia a la FIGURA 1, se hace pasar a toda la mezcla gaseosa reformada **15** a la caldera **3**, formando con ello el efluente **35** de la caldera. Alternativamente, puede hacerse pasar a una porción de la mezcla gaseosa reformada **15** a la caldera **3** para formar el efluente **35** de la caldera.

Una caldera se define como un recipiente que genera vapor. La caldera **3** puede generar vapor para uso industrial que se usa para formar una porción de gas **31** que contiene vapor, o que se usa para otras necesidades de vapor en la instalación de producción de hidrógeno o vapor de exportación. Normalmente se denomina a la caldera **3** caldera de recuperación.

El método comprende formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor a partir de una primera porción del efluente de la caldera. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede ser formada a partir de la porción del efluente de la caldera de varias formas diferentes descritas más abajo.

Una segunda porción del efluente de la caldera puede ser retirada del sistema como una corriente de producto que contiene hidrógeno. Se puede hacer que esta segunda porción del efluente de la caldera pase a dispositivos de recuperación del calor de bajo nivel, y que sea tratada y/o purificada ulteriormente según se desee. Según se muestra en la FIGURA 1, se hace que la corriente de producto pase al intercambiador opcional **4** de calor, que pase posteriormente al intercambiador opcional **5** de calor para un enfriamiento adicional, que pase posteriormente al intercambiador opcional **6** de calor para un enfriamiento adicional, y que pase posteriormente al intercambiador opcional **7** de calor para un enfriamiento adicional. Se muestra que el intercambiador **4** de calor y el intercambiador **6** de calor precalientan la carga **21** de alimentación del reformador, a la que se hace pasar posteriormente a una unidad **2** de desulfuración para formar la carga de alimentación del reformador pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador. Se muestra que el intercambiador **5** de calor y el intercambiador **7** de calor calientan la alimentación **51** que contiene agua líquida. La alimentación **51** que contiene agua líquida, denominada a menudo agua de alimentación de la caldera, es un sumidero significativo de calor, que proporciona una recuperación de calor significativa a partir de la corriente de producto que contiene hidrógeno para la instalación de producción. Una vez que la alimentación que contiene agua líquida se calienta en el intercambiador **5** de calor, se hace que la

alimentación calentada que contiene agua líquida, o una porción de ella, pase a la caldera **3**, opcionalmente por medio de un colector de vapor (no mostrado), en la que se convierte en vapor. El vapor que se genera en la caldera **3** puede ser usado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador y/o ser usado en otros lugares de la instalación de producción y/o exportado.

5 Según se muestra en la FIGURA 1, se puede hacer que la segunda porción del efluente de la caldera pase en primer lugar en comunicación con transferencia indirecta de calor con la carga **21** de alimentación del reformador en el intercambiador **4** de calor y que, posteriormente, pase en comunicación con transferencia indirecta de calor con la alimentación **51** que contiene agua líquida en el intercambiador **5** de calor. Alternativamente, se puede hacer que la  
10 segunda porción del efluente de la caldera pase en primer lugar en comunicación con transferencia indirecta de calor con la alimentación **51** que contiene agua líquida en el intercambiador **5** de calor y que, posteriormente, pase en comunicación con transferencia indirecta de calor con la carga **21** de alimentación del reformador en el intercambiador **4** de calor. En otra alternativa, puede usarse un único intercambiador de calor (no mostrado) para calentar la carga **21** de alimentación del reformador y la alimentación **51** que contiene agua líquida.

15 El intercambiador **4** de calor y el intercambiador **6** de calor pueden ser intercambiadores de calor cualesquiera conocidos adecuados para proporcionar una comunicación con transferencia de calor entre la corriente de producto y la carga **21** de alimentación del reformador. El intercambiador **5** de calor y el intercambiador **7** de calor pueden ser intercambiadores de calor cualesquiera conocidos adecuados para proporcionar una comunicación con transferencia  
20 de calor entre la corriente de producto y la alimentación **51** que contiene agua líquida. El intercambiador combinado de calor para calentar tanto la carga de alimentación del reformador como la alimentación **51** que contiene agua líquida puede ser cualquier intercambiador de calor conocido adecuado para proporcionar una comunicación con transferencia de calor entre la corriente de producto y tanto la carga **21** de alimentación del reformador como la alimentación **51** que contiene agua líquida. Los intercambiadores de calor pueden ser intercambiadores térmicos  
25 convencionales de calandria, que son muy conocidos en la técnica. Los materiales adecuados de construcción son conocidos.

Además de hacer pasar la corriente de producto en comunicación con transferencia indirecta de calor con la carga de alimentación del reformador y la alimentación que contiene agua líquida, o de forma alternativa a ello, se puede  
30 hacer que la corriente de producto pase en comunicación con transferencia indirecta de calor con otras corrientes de proceso. Pueden usarse otros intercambiadores de calor para calentar otras corrientes de proceso según se desee. Otras corrientes de proceso pueden incluir, por ejemplo, aire de combustión, gas de purga de adsorción por oscilación de la presión usado como combustible, gas natural, gas de refinería, agua para un desaireador y/o  
35 disolvente de monoetanolamina (MEA) para un sistema de eliminación de dióxido de carbono.

Según se muestra en la FIGURA 1, se hace pasar la carga de alimentación del reformador calentada a una unidad de desulfuración para formar la carga de alimentación del reformador pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador.

40 La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede ser formada directamente del efluente de la caldera. Con referencia a la FIGURA 1, se elimina opcionalmente una primera porción del efluente **35** de la caldera como corriente **42** para formar la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor. Opcionalmente, pueden separarse y retirarse componentes específicos, por ejemplo hidrógeno y dióxido de carbono, en un dispositivo de separación (no mostrado) como parte de la formación de la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado  
45 que contiene vapor. Opcionalmente, el método puede comprender, además, enfriar la primera porción del efluente de la caldera para formar una porción enfriada del efluente de la caldera y comprimir la porción enfriada del efluente de la caldera para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. En esta opción, la corriente **42** puede ser enfriada en el intercambiador opcional **71** de calor, comprimida en el compresor opcional **72** y calentada en el intercambiador opcional **73** de calor. Alternativamente, la corriente **42** puede ser enfriada mediante  
50 un intercambio directo de calor en el que se inyecta agua líquida a la corriente.

La mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor se puede formar mientras se retiene sustancialmente toda el agua (vapor) contenida en la primera porción del efluente de la caldera. Cuando se forma la  
55 mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor mientras se retiene sustancialmente toda el agua contenida en la primera porción del efluente de la caldera, la concentración en agua de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor es igual o mayor que la concentración en agua de la primera porción del efluente de la caldera.

La mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor se puede formar mientras se condensa una porción del agua (vapor) contenida en la primera porción del efluente de la caldera. La mezcla gaseosa separada de  
60 reciclado que contiene vapor puede arrastrar agua líquida en un flujo de dos fases para su reciclado.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender opcionalmente hacer pasar el efluente de la caldera a un reactor de conversión para formar un efluente de reactor de  
65 conversión y tomar una primera porción del efluente del reactor de conversión para formar la mezcla gaseosa

separada de reciclado que contiene vapor. Se puede retirar del sistema una segunda porción del efluente del reactor de conversión como una corriente de producto que contiene hidrógeno. Se puede hacer que esta segunda porción del efluente del reactor de conversión pase a al menos un intercambiador de calor para calentar la carga de alimentación del reformador y/o la alimentación que contiene agua líquida, que sea procesada y/o purificada ulteriormente como se desee. Según se muestra en la FIGURA 1, se hace que la segunda porción del efluente del reactor de conversión pase al intercambiador opcional **4** de calor, al intercambiador opcional **5** de calor, al intercambiador opcional **6** de calor y al intercambiador opcional **7** de calor para un enfriamiento adicional. Las descripciones y las opciones para los intercambiadores de calor son según se ha descrito más arriba para el efluente de la caldera.

Con referencia a la FIGURA 1, se hace que el efluente **35** de la caldera pase al reactor opcional **9** de conversión para formar el efluente **95** del reactor de conversión y una primera porción del efluente **95** del reactor de conversión retirada como la corriente **43** para formar la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor.

Cuando se retira una porción del efluente del reactor de conversión como la corriente **43**, la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor se forma a partir de una porción del efluente de la caldera, dado que la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor comprende uno o más constituyentes elementales procedentes del efluente **35** de la caldera. Opcionalmente, pueden separarse y retirarse componentes específicos, por ejemplo hidrógeno y dióxido de carbono, en un dispositivo de separación (no mostrado) como parte de la formación de la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor. El dispositivo de separación puede ser, por ejemplo, membranas permeables al hidrógeno y/o al dióxido de carbono, y/o una separación por adsorción por oscilación de la presión usando un adsorbente selectivo al hidrógeno y/o al dióxido de carbono.

La mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor se puede formar mientras se retiene sustancialmente toda el agua (vapor) contenida en la primera porción del efluente del reactor de conversión. Cuando se forma la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor mientras se retiene sustancialmente toda el agua contenida en la primera porción del reactor de conversión, la concentración en agua de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor es igual o mayor que la concentración en agua de la primera porción del efluente del reactor de conversión. La mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor se puede formar mientras se condensa una porción del agua (vapor) contenida en la primera porción del efluente del reactor de conversión. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede arrastrar agua líquida en un flujo de dos fases para su reciclado.

Un reactor de conversión se define como cualquier dispositivo en el que el monóxido de carbono reaccione con agua para formar hidrógeno y dióxido de carbono en presencia de un catalizador. Puede usarse y seleccionarse sin experimentación indebida cualquier reactor de conversión adecuado. Los reactores de conversión son muy conocidos en la técnica.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender, además, enfriar la primera porción del efluente del reactor de conversión para formar una porción enfriada del efluente del reactor de conversión y comprimir la porción enfriada del efluente del reactor de conversión para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. Con referencia a la FIGURA 1, el efluente **95** del reactor de conversión puede ser enfriado en un intercambiador de calor (no mostrado) antes de tomar la corriente **43**, o la corriente **43** pueda ser retiradas y enfriada en el intercambiador opcional **71** de calor con anterioridad a la formación de la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor. La porción enfriada del efluente del reactor de conversión puede ser comprimida en el compresor opcional **72** para aumentar la presión y, opcionalmente, ser calentada en el intercambiador opcional **73** de calor para formar la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor. Alternativamente, la corriente **42** o la corriente **43** pueden ser enfriadas mediante un intercambio directo de calor en el que se inyecta agua líquida a la corriente. Se puede hacer pasar una segunda porción del efluente del reactor de conversión a al menos un intercambiador de calor para calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida, y puede ser tratada y/o purificada ulteriormente según se desee. Puede hacerse pasar la carga de alimentación del reformador a una unidad de desulfuración para formar la carga de alimentación del reformador pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador. Según se muestra en la FIGURA 1, se hace que la segunda porción del efluente del reactor de conversión pase al intercambiador opcional **4** de calor para calentar la carga de alimentación del reformador, a la que luego se hace pasar a la unidad **2** de desulfuración. También se muestra que se hace pasar la segunda porción del efluente del reactor de conversión al intercambiador opcional **5** de calor, al intercambiador opcional **6** de calor, y al intercambiador opcional **7** de calor para un enfriamiento adicional. Las descripciones y las opciones para los intercambiadores de calor son según se ha descrito más arriba para el efluente de la caldera.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender hacer pasar el efluente de la caldera a al menos un intercambiador de calor para formar un efluente de intercambiador de calor y calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida, y tomar una porción del efluente del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. Con referencia a la FIGURA 1, se hace pasar el efluente **35** de la caldera al



intercambiador opcional **4** de calor para formar un efluente **96** de intercambiador de calor. Se toma una porción del efluente **96** del intercambiador de calor como corriente **48** para formar la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor. Puede tomarse una porción de un efluente de intercambiador de calor de cualquiera de los intercambiadores de calor corriente abajo, por ejemplo el intercambiador **5** de calor, el intercambiador **6** de calor, y/o el intercambiador **7** de calor. La porción del efluente del intercambiador de calor puede ser enfriada en el intercambiador opcional **71** de calor, comprimida en el compresor opcional **72** y calentada en el intercambiador opcional **73** de calor, si se desea. Alternativamente, la porción del efluente del intercambiador de calor puede ser enfriada mediante un intercambio directo de calor en el que se inyecta agua líquida a la corriente.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede comprender hacer pasar el efluente de la caldera a un reactor de conversión para formar un efluente de reactor de conversión, hacer pasar al menos una porción del efluente del reactor de conversión a al menos un intercambiador de calor para formar un efluente de intercambiador de calor y calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y la alimentación que contiene agua líquida, y tomar una porción del efluente del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. Con referencia a la FIGURA 1, se hace pasar el efluente **35** de la caldera al reactor opcional **9** de conversión para formar el efluente **95** del reactor de conversión. Se hace pasar el efluente **95** del reactor de conversión al intercambiador **4** de calor para formar un efluente **96** de intercambiador de calor y para calentar la carga **21** de alimentación del reformador. Se muestra que se hace pasar la carga **21** de alimentación del reformador a la unidad **2** de desulfuración para formar la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre a partir de la carga **21** de alimentación del reformador. Se retira una porción del efluente **96** del intercambiador de calor como corriente **48** para formar la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor. Se hace pasar una segunda porción del efluente **96** del intercambiador de calor a los intercambiadores opcionales **5**, **6** y **7** de calor. El efluente del intercambiador de calor puede ser tomado de cualquiera de los intercambiadores opcionales de calor, según se muestra en la FIGURA 1. La porción del efluente del intercambiador de calor puede ser enfriada en el intercambiador opcional **71** de calor, comprimida en el compresor opcional **72** y calentada en el intercambiador opcional **73** de calor, si se desea. Alternativamente, la porción del efluente del intercambiador de calor puede ser enfriada mediante un intercambio directo de calor en el que se inyecta agua líquida a la corriente.

Según se ha afirmado más arriba, el gas que contiene vapor, la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor pueden ser combinados en cualquier orden y pueden incluir el prerreformado en un prerreformador.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una primera mezcla gaseosa a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y combinar la primera mezcla gaseosa con el gas que contiene vapor. Con referencia a la FIGURA 1, la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor es combinada como corriente **44** con la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre para formar la primera mezcla gaseosa, y la primera mezcla gaseosa es entonces combinada con el gas **31** que contiene vapor para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y la carga de alimentación del reformador pobre en azufre pueden combinarse en un eyector de compresor, también denominado educor de chorro (no mostrado) para proporcionar una primera mezcla gaseosa que tiene una presión adecuada para combinarla con el gas que contiene vapor. Los eyectores de compresor son conocidos en la técnica, y puede seleccionarse sin experimentación indebida un eyector de compresor adecuado. En la patente estadounidense n° 6.818.198 se da a conocer el uso de un eyector de compresor en un sistema para el reciclado de un efluente del reformador autotérmico.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y del gas que contiene vapor y combinar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor con la carga de alimentación del reformador pobre en azufre. Según se muestra en la FIGURA 1, la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor es combinada como corriente **45** con el gas **31** que contiene vapor para formar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor y la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor y luego combinada con la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y el gas **31** que contiene vapor pueden combinarse en un eyector de compresor (no mostrado).

La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor y combinar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. Con referencia a la FIGURA 1, la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre es combinada con el gas **31** que contiene vapor para formar la mezcla **82** de carga de alimentación pobre en azufre y luego la mezcla **82** de carga de alimentación pobre en azufre es combinada con la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor como corriente **46** para formar la mezcla gaseosa **11**

de alimentación del reformador. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre pueden combinarse en un eyector de compresor (no mostrado).

La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor, introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre en un prerreformador para formar una mezcla gaseosa prerreformada, y combinar la mezcla gaseosa prerreformada con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. Con referencia a la FIGURA 1, la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre es combinada con el gas **31** que contiene vapor para formar la mezcla **82** de carga de alimentación pobre en azufre. Se introduce en el prerreformador opcional **8** la mezcla **82** de carga de alimentación pobre en azufre para formar la mezcla gaseosa prerreformada **85**. La mezcla gaseosa prerreformada **85** es combinada con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor como corriente **47** para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y la mezcla gaseosa prerreformada pueden combinarse en un eyector de compresor (no mostrado).

Un prerreformador se define en la presente memoria como cualquier recipiente no caldeado usado para convertir una carga de alimentación que contiene hidrógeno elemental y carbono elemental en un gas de síntesis mediante reacción con vapor sobre un catalizador con o sin calentamiento. Un prerreformador puede ser un reactor adiabático de lecho fijo. Un prerreformador puede ser un reactor tubular. Generalmente, un prerreformador emplea un tipo de catalizador diferente del de un reformador primario, por ejemplo un catalizador de alta actividad con contenido de níquel elevado. Las temperaturas en un prerreformador pueden estar en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 600° C. El calor puede ser proporcionado a un prerreformador de gases de escape de un reformador o de otra fuente, pero está caracterizado por la falta de calentamiento directo por una llama de combustión. Un prerreformador y un reformador pueden estar conectados físicamente.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una primera mezcla gaseosa a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre, combinar la primera mezcla gaseosa con el gas que contiene vapor para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado, e introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado en un prerreformador para prerreformar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador. Con referencia a la FIGURA 1, la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor como corriente **44** es combinada con la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre para formar una primera mezcla gaseosa. La primera mezcla gaseosa es combinada con el gas **31** que contiene vapor para formar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas **83** de reciclado. La mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas **83** de reciclado es introducida en el prerreformador **8**, formando con ello una mezcla gaseosa prerreformada que contiene gas de reciclado que es usada para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. Opcionalmente, la mezcla gaseosa prerreformada que contiene gas de reciclado puede ser calentada adicionalmente en un intercambiador de calor (no mostrado) para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y la carga de alimentación del reformador pobre en azufre pueden combinarse en un eyector de compresor.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y del gas que contiene vapor, combinar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor con la carga de alimentación del reformador pobre en azufre para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado, e introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado en un prerreformador para prerreformar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador. Con referencia a la FIGURA 1, el gas **31** que contiene vapor es combinado con la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor como corriente **45** para formar una mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y el gas que contiene vapor pueden combinarse en un eyector de compresor (no mostrado). La mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor es combinada con la carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre para formar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas **83** de reciclado. La mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas **83** de reciclado es introducida en el prerreformador opcional **8**, formando con ello una mezcla gaseosa prerreformada que contiene gas de reciclado que es usada para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. Opcionalmente, la mezcla gaseosa prerreformada que contiene gas de reciclado puede ser calentada adicionalmente en un intercambiador de calor (no mostrado) para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador.

La etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador puede comprender formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor, combinar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que

contiene gas de reciclado, e introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado en un prerreformador para prerreformar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador. Con referencia a la FIGURA 1, carga **25** de alimentación del reformador pobre en azufre y el gas **31** que contiene vapor son combinados para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre. La mezcla de carga de alimentación pobre en azufre es combinada con la mezcla gaseosa separada **41** de reciclado que contiene vapor como corriente **46** para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas **83** de reciclado. La mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor puede ser combinada con la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre en un eyector de compresor (no mostrado). La mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas **83** de reciclado es introducida en un prerreformador **8**, formando con ello una mezcla gaseosa prerreformada que contiene gas de reciclado que es usada para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador. Opcionalmente, la mezcla gaseosa prerreformada que contiene gas de reciclado puede ser calentada adicionalmente en un intercambiador de calor (no mostrado) para formar la mezcla gaseosa **11** de alimentación del reformador.

El procedimiento de reformado es bien conocido. Los expertos en la técnica pueden diseñar y/o seleccionar sin experimentación indebida los equipos para efectuar el método dado a conocer. Los expertos en la técnica pueden usar sin experimentación indebida el método dado a conocer basándose en esta divulgación. Los parámetros operativos adecuados que no han sido divulgados en la presente memoria pueden ser determinados sin experimentación indebida.

Los inventores han descubierto que un reformador catalítico de vapor puede ser operado a una producción bajísima (es decir, a menos del 40% de la capacidad de producción diseñada de hidrógeno) usando el método dado a conocer. Ocasionalmente, se puede requerir que una instalación de producción de hidrógeno opere a una tasa por debajo de sus límites operativos de diseño. En condiciones de baja producción o de bajísima producción, la distribución de flujo podría llegar a ser deficiente en el reformador catalítico de vapor tanto en el lado del proceso (flujo de alimentación a un gran número de tubos reformadores) como en el lado del horno (flujo de combustible y aire a los quemadores y flujo de gases de combustión). La mala distribución de estos flujos se traduce en una mala distribución de la temperatura en el reformador y, por lo tanto, aumenta el riesgo de sobrecalentamiento de los componentes metálicos en el sistema del reformador. Dado que el rendimiento de caldeo a bajísima producción puede descender por debajo de su mínimo operativo de diseño, pueden producirse dificultades con la operación de los quemadores. Manteniendo el flujo total a los tubos reformadores mediante el uso de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor, puede mantenerse la transferencia de calor a los tubos, evitando así el sobrecalentamiento local de los tubos.

Además de la mala distribución y el sobrecalentamiento en los tubos reformadores, otro problema de la bajísima producción es los límites en las válvulas de control de flujo y en los medidores de flujo para medir y controlar los flujos por debajo de ciertos límites.

Se llevaron a cabo simulaciones informáticas para evaluar el método dado a conocer. En las simulaciones, se proporciona el gas que contiene vapor (vapor para uso industrial) a 395° C y 4,2 MPa. Se proporciona la carga de alimentación del reformador pobre en azufre a 347° C y 4,2 MPa. Los Ejemplos se describen con referencia a la FIGURA 1.

#### EJEMPLO 1 (comparativo)

En el Ejemplo 1, la mezcla gaseosa de alimentación del reformador es formada con un gas que contiene vapor y una alimentación de hidrocarburos pobre en azufre sin una mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. En este ejemplo no se usó ningún prerreformador. El intercambiador **4** de calor y el intercambiador **5** de calor fueron usados para calentar la alimentación de hidrocarburos y la alimentación que contiene agua líquida, respectivamente. La mezcla gaseosa de alimentación del reformador fue calentada hasta 367 °C y tenía una presión de 3,6 MPa antes de ser introducida en el reformador **1**. La tasa del hidrógeno producido por el reformador fue fijada en un 15% menos que su tasa de producción de diseño; es decir, el reformador fue puesto en baja producción. La producción de vapor resultante en el intercambiador **3** de calor fue del 85% de la producción de vapor a capacidad plena. El consumo neto de energía por unidad de hidrógeno producido a esta tasa reducida fue un 0,51% mayor que a plena capacidad de producción. La tasa de consumo neto de energía se define como la tasa de consumo total de energía (alimentación, combustible y energía) menos la tasa de energía del vapor de exportación. El consumo neto de energía por unidad de hidrógeno producido se define como la tasa de consumo neto de energía dividida por la tasa de producción de hidrógeno.

#### EJEMPLO 2

En el Ejemplo 2, la mezcla gaseosa de alimentación del reformador es formada con un gas que contiene vapor, una alimentación de hidrocarburos pobre en azufre y una mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor. En este ejemplo no se usó ningún prerreformador. La alimentación **25** de hidrocarburos pobre en azufre fue combinada en primer lugar con el gas **31** que contiene vapor para formar una mezcla **82** de hidrocarburos pobre en azufre. A continuación, la mezcla de hidrocarburos pobre en azufre fue combinada con el gas separado **47** de reciclado que

5 contiene vapor para formar la mezcla gaseosa **86** de alimentación del reformador. Para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor, una primera porción de la corriente **95** de gas de síntesis fue retirada a 399° C y 3,3 MPa, enfriada hasta 200° C, comprimida hasta 3,7 MPa y vuelta a calentar hasta 365° C. El calor en la porción restante del gas de síntesis fue recuperado calentando la alimentación de hidrocarburos, la alimentación que contiene agua líquida, respectivamente, en el intercambiador **4** de calor, el intercambiador **5** de calor, el intercambiador **6** de calor y el intercambiador **7**. La mezcla gaseosa **86** de alimentación del reformador fue introducida en el reformador catalítico de vapor a 368° C y 3,6 MPa. La tasa de hidrógeno producido por el reformador fue fijada en un 15% menos que su tasa de producción de diseño. Se introdujo una cantidad de mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor para hacer el flujo volumétrico total en el reformador **1** equivalente al flujo volumétrico en el reformador a capacidad plena. El consumo neto de energía por unidad de hidrógeno producido mejoró solo hasta un 0,1% mayor que a la tasa de diseño, y la producción de vapor aumentó hasta un 90% de la capacidad de diseño.

15 Aproximadamente la mitad de la mejora en el consumo neto de energía por unidad de hidrógeno producido fue debida a una recuperación mejorada del calor en el intercambiador **5** de calor y el intercambiador **7** de calor. La otra mitad fue debida a la reducción en un 5% del uso de la corriente **31** que contiene vapor. Esta reducción es posible porque la mezcla gaseosa de reciclado que contiene vapor devuelve una gran cantidad de vapor a la alimentación del reformador.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de generación de hidrógeno en una instalación de producción que comprende:

- 5 (a) formar una mezcla gaseosa de alimentación de reformador a partir de un gas que contiene vapor, de una carga de alimentación del reformador pobre en azufre y de una mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor;
- 10 (b) introducir la mezcla gaseosa de alimentación del reformador en varios tubos reformadores de un reformador catalítico de vapor que contienen un catalizador para formar una mezcla gaseosa reformada que comprende hidrógeno;
- (c) quemar un combustible de forma externa a los varios tubos reformadores que contienen un catalizador para suministrar energía para reformar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador;
- (d) hacer pasar la mezcla gaseosa reformada o una porción de la mezcla gaseosa reformada desde los varios tubos reformadores que contienen un catalizador al interior de una caldera para formar un efluente de caldera a partir de la mezcla gaseosa reformada o de la porción de la mezcla gaseosa reformada y para generar vapor a partir de una alimentación que contiene agua líquida; y
- 15 (e) formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor a partir de una primera porción del efluente de la caldera, conteniendo vapor la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor procedente del efluente del reformador que ha sido recuperado para su reciclado en el reformador.

2. El método de la reivindicación 1 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor comprende:

- 25 hacer pasar el efluente de la caldera a un reactor de conversión para formar un efluente de reactor de conversión; y
- tomar una primera porción del efluente del reactor de conversión para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor.

3. El método de las reivindicaciones 1 o 2 que, además, comprende:

- 30 hacer pasar una segunda porción del efluente de la caldera o del reactor de conversión a al menos un intercambiador de calor para calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida.

4. El método de la reivindicación 1 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor comprende:

- 35 hacer pasar el efluente de la caldera a al menos un intercambiador de calor para formar un efluente de intercambiador de calor y para calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida; y
- 40 tomar una primera porción del efluente del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor.

5. El método de la reivindicación 1 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor comprende:

- 45 hacer pasar el efluente de la caldera a un reactor de conversión para formar un efluente del reactor de conversión;
- 50 hacer pasar al menos una porción del efluente del reactor de conversión a al menos un intercambiador de calor para formar un efluente de intercambiador de calor y para calentar al menos una de una carga de alimentación del reformador y de la alimentación que contiene agua líquida; y
- tomar una primera porción del efluente del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 que, además, comprende:

- hacer pasar la carga de alimentación del reformador a una unidad de desulfuración para formar la carga de alimentación del reformador pobre en azufre.

7. El método de cualquier reivindicación precedente en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor comprende:

- 65 enfriar la primera porción del efluente de la caldera, del reactor de conversión o del intercambiador de calor para formar una porción enfriada del efluente de la caldera, del reactor de conversión o del intercambiador de calor; y

comprimir la porción enfriada del efluente de la caldera, del reactor de conversión o del intercambiador de calor para formar una porción comprimida del efluente de la caldera, del reactor de conversión o del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor.

5  
8. El método de la reivindicación 7 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor, además, comprende:

10           calentar la porción comprimida del efluente de la caldera, del reactor de conversión o del intercambiador de calor para formar la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor.

9. El método de cualquier reivindicación precedente en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador comprende:

15           formar una primera mezcla gaseosa a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre; y  
              combinar la primera mezcla gaseosa con el gas que contiene vapor.

20           10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador comprende:

25           formar una mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor a partir de la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor y del gas que contiene vapor; y  
              combinar la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor con la carga de alimentación del reformador pobre en azufre.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador comprende:

30           formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor; y  
              combinar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor.

35           12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador comprende:

40           formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre a partir de la carga de alimentación del reformador pobre en azufre y del gas que contiene vapor;  
              introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre en un prerreformador para formar una mezcla gaseosa prerreformada; y  
              combinar la mezcla gaseosa prerreformada con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor.

45           13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en el que la etapa de formación de la mezcla gaseosa de alimentación del reformador comprende:

50           combinar la primera mezcla gaseosa con el gas que contiene vapor, la mezcla gaseosa de reciclado enriquecida con vapor con la carga de alimentación del reformador pobre en azufre, o la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre con la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor, para formar una mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado; e  
              introducir la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado en un prerreformador para prerreformar la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre que contiene gas de reciclado para formar la mezcla gaseosa de alimentación del reformador.

55           14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en el que la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor es combinada con la carga de alimentación del reformador pobre en azufre, el gas que contiene vapor, la mezcla de carga de alimentación pobre en azufre o la mezcla gaseosa prerreformada en un eyector de compresor.

60           15. El método de cualquier reivindicación precedente en el que el gas que contiene vapor comprende más del 99% de vapor en volumen.

65           16. El método de cualquier reivindicación precedente en el que la carga de alimentación del reformador pobre en azufre comprende menos del 1% de vapor en volumen.

17. El método de cualquier reivindicación precedente en el que la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor comprende más del 10% de vapor en volumen.

- 5 18. El método de la reivindicación 17 en el que la mezcla gaseosa separada de reciclado que contiene vapor comprende entre el 25% y el 95% de vapor en volumen.

