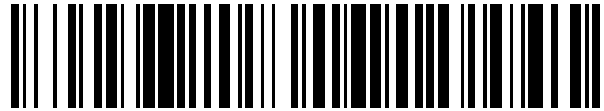


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 171**

51 Int. Cl.:

B01D 53/047 (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01)
B01D 53/75 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)
F23L 7/00 (2006.01)
F23G 7/07 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
F23J 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2012 E 12171700 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2674394**

54 Título: **Producción de hidrógeno con captura de CO₂**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GENKIN, EUGENE S.;
FOGASH, KEVIN BOYLE y
DENT, KATHLEEN M.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 566 171 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

Producción de hidrógeno con captura de CO₂.

5 **Antecedentes**

Existe una creciente presión para reducir las emisiones de dióxido de carbono procedentes de procesos industriales. El proceso de reformado de metano de vapor (SMR), que se usa en la producción de amoníaco, hidrógeno, metano, gas de síntesis, etc., es uno de los procesos que contribuyen de forma significativa a las emisiones de CO₂. Una planta grande de producción de hidrógeno puede producir hasta 900.000 toneladas métricas de dióxido de carbono al año, lo cual se puede considerar una fuente significativa de dióxido de carbono.

El documento US 2009/232729 A1 divulga un proceso para producir un gas producto de H₂ en una instalación de producción que comprende una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador y horno de reformador. El horno de reformador comprende una sección radiante, en la cual se ubican los tubos del reformador catalítico y una sección de convección que contiene los tubos de intercambio de calor para precalentar las diferentes corrientes de alimentación. Se introduce una mezcla de gas oxidante, que comprende de un 26 a un 70 % en moles de oxígeno, junto con gases de combustible, que contiene un gas residual de una unidad de absorción de oscilaciones de presión y un combustible complementario, en el interior de la sección radiante del horno de reformador. La mezcla de gases oxidantes contiene oxígeno y nitrógeno en una relación molar de O₂ con respecto a N₂ de 0,35 a 2,3 y se forma mediante homogeneización de una primera mezcla oxidante que tiene una concentración de un 20 % en moles a un 26 % en moles de oxígeno y una segunda mezcla oxidante que tiene una concentración de un 26 % en moles hasta un 100 % en moles. La combustión tiene lugar a una presión que varía de 0,9 atm a 1,1 atm (es decir de 91,2 kPa a 111 kPa). Se extrae el gas producto de combustión de la sección de convección del horno de reformador y se libera al entorno.

En Europa, Canadá y California, la normativa sobre reducción de dióxido de carbono está atravesando por diferentes fases de forma gradual. Esto significa que la legislación sobre gases de efecto invernadero (GHG) sigue siendo una consideración clave en proyectos futuros. La comprensión actual de esta cuestión consiste en que las nuevas plantas tienen que planificar la captura de dióxido de carbono pero no se las puede solicitar que instalen y operen dichos sistemas a la fecha de puesta en marcha del proyecto. Por tanto, la industria es partidaria de un diseño actual flexible de captura de dióxido de carbono que se pueda implementar cuando sea necesario.

Los reformadores de metano de vapor tienen dos fuentes principales de dióxido de carbono con un 50 a un 65 % producido a presión elevada junto con el gas de síntesis como sub-producto del reformado de vapor y las reacciones de desplazamiento. El CO₂ restante se genera mediante combustión de un combustible en el horno del reformador a una presión aproximadamente ambiental. Para la síntesis de procesos que producen gas que incluyen un dispositivo de producción de metano, se retira selectivamente CO₂ de la corriente de gas de síntesis a presión elevada con un sistema de retirada de gas de ácido tal como un MFA, aMDEA, Benfield, etc., de manera que el CO₂ es capturado a partir del gas de proceso como parte del proceso global.

También se puede capturar una parte de las emisiones de CO₂ a partir de un reformador de metano de vapor diseñado para generar un producto de H₂ de alta pureza. Se puede instalar un sistema de retirada de gas ácido con el fin de retirar CO₂ en el gas de proceso aguas arriba de la unidad de absorbedor de oscilaciones de presión (PSA). La PSA se usa para generar un producto de H₂ y una corriente gaseosa de cola de sub-producto. Esta opción puede capturar de aproximadamente un 50 a un 65 % de las emisiones totales de carbono generadas a partir del reformador de metano de vapor. La ventaja de tener el sistema de retirada de gas ácido sobre la corriente gaseosa del proceso es que se opera a presión parcial elevada de CO₂ en el sistema de retirada de CO₂ y se requiere una energía relativamente baja para la separación de CO₂. En muchos casos, es posible utilizar una parte significativa del calor residual restante en el tren de enfriamiento de la corriente gaseosa del proceso sin necesidad de importar energía adicional en forma de corriente de baja presión. La desventaja de instalar un sistema de retirada de gas sobre el lado de proceso de alta presión para la retirada de CO₂ es que requiere un esfuerzo de retroadaptación principal, un tiempo de parada significativo, y es disruptivo en cuanto a la operación actual de la planta.

Se puede capturar CO₂ adicional si se retro-adapta el horno del reformador o se diseña con un sistema de recuperación de CO₂ de pos-combustión tal como Fluor's Econamine FG PlusSM o Mitsubishi's KM CDR Process®. Estos sistemas retiran CO₂ del gas de escape a partir de la chimenea de horno del reformador. La corriente de gas de escape está a una presión mucho más baja que la corriente gaseosa del proceso.

Una instalación con recuperación de CO₂ en el gas de escape sería capaz de capturar aproximadamente un 90 % de las emisiones de CO₂ totales de la instalación. Este proceso, si se aplica como retro-adaptación, tendría un impacto mínimo sobre el diseño u operación de la instalación existente y sería una tecnología "añadida".

No obstante, la retirada de CO₂ del gas de escape de baja presión tiene unos requisitos energéticos significativos por unidad de CO₂ retirada. El uso de alta energía para retirar CO₂ normalmente requiere una importación de vapor adicional procedente de una fuente exterior o el uso de una parte de corriente de exportación a presión elevada

producida por la instalación del reformador para la separación de CO₂. Ambas opciones tienen como resultado penalizaciones de eficacia significativas y costes de operación adicionales.

5 La industria requiere producir hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos con vapor al tiempo que captura el dióxido de carbono, disminuyendo o eliminando de este modo las emisiones de dióxido de carbono.

La industria requiere la captura de CO₂ procedente de procesos industriales para la fijación, recuperación de aceite mejorada u otros usos.

10 La industria desea CO₂ de alta pureza. La industria desea una pureza de CO₂ en la corriente producto de CO₂ de al menos un 95 % en moles en base seca.

La industria desea reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, en particular las emisiones de CO₂.

15 La industria desea capturar CO₂ procedente de procesos industriales usando equipamiento y operaciones de unidad probados.

La industria desea soluciones de retroadaptación energéticamente eficientes y rentables para capturar CO₂ procedente de las instalaciones existentes.

20 La industria requiere un proceso de producción de hidrógeno a gran escala energéticamente eficiente con menores emisiones de dióxido de carbono en comparación con los procesos convencionales.

Estas y otras pretensiones de la industria se abordan mediante el presente proceso.

25 **Breve resumen**

La presente invención se refiere a un proceso para generar un gas producto de H₂ y un gas producto de CO₂. Existen diversos aspectos del proceso como se comenta a continuación.

30 Aspecto 1. Un proceso para generar un gas producto de H₂ y un gas producto de CO₂, que comprende:

35 introducir reaccionantes que comprenden vapor y metano en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador en una sección radiante de un horno de reformador, hacer reaccionar los reaccionantes en presencia de un catalizador de reformado en el interior de una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador en condiciones de reacción suficientes para formar un reformado que contiene H₂, CO y vapor, y extraer el reformado de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, donde el horno de reformador tiene una sección radiante y una sección de convección, donde la sección radiante contiene la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador y la sección de convección contiene tubos de intercambio de calor;

40 introducir uno o más gases de escape y una mezcla gaseosa oxidante en la sección radiante del horno de reformador externa a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, donde la mezcla gaseosa oxidante comprende de un 20 % en volumen a un 35 % en volumen en base húmeda, y donde la mezcla gaseosa oxidante contiene menos de un 5 % en volumen de inertes incluyendo N₂ y cualquier gas noble, someter a combustión uno o más gases combustibles con el oxígeno en la mezcla gaseosa oxidante en la sección radiante del horno de reformador externo a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, formando de este modo un gas producto de combustión y suministrar energía para hacer reaccionar los reaccionantes en el interior de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, hacer pasar el gas producto de combustión desde la sección radiante del reformador hasta la sección de convección del reformador, y extraer el gas producto de combustión de la sección de convección del horno de reformador;

45 reciclar una primera parte del gas producto de combustión extraído de la sección de convección del horno de reformador hasta la sección radiante del horno de reformador en la mezcla gaseosa oxidante, donde de un 40 a un 60 % en base de caudal másico, del gas producto de combustión extraído de la sección de convección del horno de reformador se recicla como primera parte del gas producto de combustión;

50 hacer reaccionar O₂ residual en una segunda parte del gas producto de combustión con al menos uno de H₂ y CH₄ en presencia de un catalizador, disminuyendo de este modo la concentración de O₂ en la segunda parte del gas producto de combustión hasta por debajo de 10 ppmv;

60 retirar H₂O de la segunda parte del gas producto de combustión formando de este modo el gas producto de CO₂; recuperar calor del reformado a partir de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador enfriando de este modo el reformado;

hacer reaccionar el reformado enfriado en presencia de un catalizador de desplazamiento en condiciones de reacción suficientes para desplazar el reformado con el fin de formar un H₂ adicional en el reformado;

65 recuperar calor partir del reformado desplazado enfriando de este modo el reformado sometido a desplazamiento; retirar H₂O a partir del reformado sometido a desplazamiento para formar un reformado desprovisto de agua que comprende H₂ y componentes gaseosos secundarios; y

separar el reformado desprovisto de agua en una pluralidad de al menos 3 lechos de adsorción de oscilaciones

de presión, conteniendo cada lecho de adsorción un adsorbente selectivo para los componentes secundarios de gas, formando de este modo un producto de H₂ y un gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión; donde uno o más gases combustibles comprenden al menos una parte del gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión;

5 y
 donde, para evitar la fuga de aire en la sección de convección, se recicla una parte del producto de combustión a la sección de convección del horno de reformador mediante infiltración a través de una o más paredes de la sección de convección y/o uno o más gases de combustión se someten a combustión con oxígeno en la mezcla gaseosa oxidante en la sección radiante del horno de reformador externa a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador a una presión que varía de 102,5 kPa a 116,3 kPa (absoluta), formando de este modo el gas producto de combustión y suministrar energía para hacer reaccionar los reaccionantes en el interior de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador.

15 Aspecto 2.

El proceso de uno cualquiera de los aspectos anteriores donde uno o más de los gases combustibles comprenden un combustible complementario.

20 Aspecto 3.

El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1, 2 o 4 donde la etapa de reciclaje de la tercera parte del gas producto de combustión hasta la sección de convección del reformador comprende hacer pasar la tercera parte del gas producto de combustión a un espacio entre una camisa y una o más de las paredes de la sección de convección por infiltración de la tercera parte del gas producto de combustión a través de las aberturas en una o más de las paredes de la sección de convección.

25 Aspecto 4.

El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 5 que además comprende al menos una de:

30 mezclar la primera parte de gas producto de combustión con oxígeno de calidad industrial para formar la mezcla gaseosa oxidante; y/o
 recuperar calor a partir del gas producto de combustión en la sección de convección mediante intercambio de calor indirecto entre el gas producto de combustión y la mezcla gaseosa oxidante antes de introducir la mezcla gaseosa oxidante en la sección radiante del horno de reformador.

35 Aspecto 5.

El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 6 que además comprende recuperar calor a partir del gas producto de combustión en la sección de convección mediante intercambio de calor indirecto entre el gas producto de combustión y los reaccionantes.

40 Aspecto 6.

45 El proceso de uno cualquiera de los aspectos de 1 a 7 que además comprende:

50 introducir vapor en una corriente de hidrocarburos en un primer reactor, hacer reaccionar el vapor y la corriente de alimentación de hidrocarburos en presencia de un segundo catalizador de reformado en condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar una parte del vapor y la corriente de alimentación de hidrocarburos, y extraer un efluente del primer reactor; y
 recuperar calor del gas producto de combustión en la sección de convección mediante intercambio de calor indirecto entre el gas producto de combustión y el efluente a partir del primer reactor, calentando de este modo el efluente del primer reactor;
 donde los reaccionantes introducidos en la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador comprenden el efluente caliente procedente del primer reactor.

55 Aspecto 7.

El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 8 que además comprende:

60 hacer pasar una materia prima de hidrocarburo a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno de la materia prima de hidrocarburos, formando de este modo la corriente de alimentación de hidrocarburos introducida en el primer reactor.

65 Aspecto 8.

El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 9 que además comprende:

- 5 hacer pasar una materia prima de hidrocarburos a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno de la materia prima de hidrocarburos;
mezclar el vapor con la materia prima de hidrocarburos desprovista de nitrógeno para formar los reaccionantes que comprenden vapor y metano introducido en la pluralidad de tubos que contienen catalizador.

Aspecto 9.

10 El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 10 que además comprende:

- 15 hacer pasar la totalidad o cualquier parte del gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno procedente del gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión antes de introducir este gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión como uno o más gases combustibles o como al menos una parte de uno o más gases combustibles en el interior de la sección radiante del horno de reformador.

Aspecto 10.

20 El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 11 donde la mezcla de gas oxidante comprende CO₂ importado.

Aspecto 11.

- 25 El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 12 donde la mezcla de gas oxidante se introduce con un caudal molar de oxígeno que es de un 1 a un 5 % en exceso del requerido para la combustión completa de uno o más gases combustibles.

Aspecto 12.

30 El proceso del aspecto 10 donde el reformado se enfría mediante intercambio de calor con agua de alimentación formando de este modo el vapor procedente del agua de alimentación.

Aspecto 13.

35 El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 14, donde al menos uno de H₂ y CH₄ para hacer reaccionar el O₂ residual de la segunda parte del gas producto de combustión se proporciona mediante al menos un producto H₂, una parte del gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión y un combustible complementario.

Aspecto 14.

40 El proceso de uno cualquiera de los aspectos 1 a 15, donde la mezcla gaseosa oxidante comprende de un 20 % en volumen a un 35 % en volumen y de un 15 % en volumen a un 50 % en volumen de CO₂ en base húmeda, donde al menos esencialmente la totalidad de CO₂ de la mezcla gaseosa oxidante, se suministra mediante la primera parte del gas producto de combustión.

45

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

La figura ilustra un diagrama de flujo de proceso a modo de ejemplo para el proceso.

50 Descripción detallada

Los artículos "un", "una", "unos" o "unas" según se usan en la presente memoria significan uno o más cuando se aplican a cualquier característica en realizaciones de la presente invención descritas en la memoria descriptiva y las reivindicaciones. El uso de "un" y "una" no limita el significado a una característica individual, a menos que dicho límite se afirme de manera específica. Los artículos "el", "la", "los" o "las" que preceden a nombres en singular o plural indican una característica particular especificada o características particulares especificadas y pueden tener una connotación en singular o plural dependiendo del contexto donde se usen. Los adjetivos "cualquier" o "cualquiera" significan uno, algunos o la totalidad indiscriminadamente de cualquiera cantidad. El término "y/o" colocado entre una primera entidad y una segunda entidad significa uno de (1) la primera entidad, (2) la segunda entidad y (3) la primera entidad y la segunda entidad. El término "y/o" colocado entre las dos últimas de un listado de 60 3 o más entidades significa al menos una de las entidades del listado.

65

La presente invención se refiere a un proceso para producir un gas producto de H₂ y un gas producto de CO₂ y se describe a continuación con referencia a la figura.

El proceso comprende introducir reaccionantes 10 que comprenden vapor y metano en una pluralidad de tubos 104

de reformador que contienen catalizador en la sección radiante del horno de reformador 100. El horno de reformador 100 tiene una sección radiante y una sección de convección. La sección radiante contiene la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador y la sección de convección contiene tubos de intercambio de calor para recuperar calor de los gases producto de combustión. En la sección radiante del reformador, la transferencia de calor a los tubos de reformador es predominantemente mediante transferencia de calor radiante a partir de las llamas de combustión, mientras en la sección de convección, la transferencia de calor al tubo de intercambio de calor es predominantemente mediante transferencia de calor convectiva a partir de los gases producto de combustión.

Los reaccionantes pueden ser una mezcla de gas natural y vapor. Los reaccionantes pueden comprender otros hidrocarburos además de metano, por ejemplo, hidrocarburos C2-C5. Los reaccionantes pueden estar formados a partir de un materia prima de hidrocarburos (por ejemplo, gas natural) donde se ha retirado el nitrógeno en una unidad de rechazo de nitrógeno. La materia prima desprovista de nitrógeno se puede mezclar con vapor para formar los reaccionantes. Los reaccionantes pueden ser una mezcla "sometida a pre-reformado" como se comenta a continuación.

La unidad de rechazo de nitrógeno puede ser criogénica o basada en sorción. La unidad de rechazo de nitrógeno puede ser cualquier unidad de rechazo de nitrógeno conocida en la técnica.

Los reaccionantes se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de reformado en el interior de la pluralidad de tubos 104 de reformador que contienen catalizador en condiciones de reacción suficientes para formar un reformado 12 que comprende H₂, CO y vapor. El catalizador de reformado puede ser cualquier catalizador conocido en la técnica que catalice la reacción de reformado, por ejemplo, un catalizador basado en níquel. Las condiciones de reacción pueden incluir una temperatura que varía de 740 °C a 960 °C y una presión que varía de 1,2 MPa a 4,0 MPa. Se extrae el reformado 12 de la pluralidad de tubos 104 de reformador que contienen catalizador.

El proceso comprende introducir uno o más gases combustibles 74 y una mezcla 54 de gas oxidante a través de los quemadores 102 en el interior de la sección radiante del horno de reformador 100 externo a la pluralidad de tubos 104 de reformador que contienen catalizador. La mezcla 54 de gas oxidante comprende de un 20 % en volumen a un 35 % en volumen y de un 15 % en volumen a un 50 % en volumen de CO₂ en base húmeda. La mezcla de gas oxidante también puede comprender vapor en una cantidad de un 15 % en volumen a un 40 % en volumen. Preferentemente, la mezcla de gas oxidante contiene menos de un 5 % en volumen de inertes (N₂ y Ar combinados). Dicha mezcla de gas oxidante puede denominarse "aire sintético". Uno o más gases combustibles 74 se someten a combustión con oxígeno en la mezcla 54 de gas oxidante en la sección radiante del horno de reformador externa a la pluralidad de tubos 104 de reformador que contienen catalizador. La combustión de uno o más gases combustibles forma gases producto 109 de combustión y proporciona energía para hacer reaccionar los reaccionantes 10 en el interior de la pluralidad de tubos 104 de reformador que contienen catalizador. Los gases producto 109 de combustión de la sección radiante del reformador se hacen pasar a la sección de convección del reformador, y se extraen de la sección de convección del horno de reformador 100.

El gas producto 109 de combustión se puede sacar de la sección de convección y se puede comprimir mediante un ventilador soplador 120.

Una primera parte 50 del gas producto de combustión extraída de la sección de convección del horno de reformador se recicla a la sección radiante del horno de reformador en la mezcla 54 de gas oxidante. En base de caudal másico, de un 40 a un 60 % del gas producto de combustión extraído de la sección de convección del horno de reformador se recicla como la primera parte del gas producto de combustión.

La mezcla 54 de gas oxidante se puede formar mediante mezcla de la primera parte del gas producto de combustión con oxígeno 52 de calidad industrial. Según se usa en la presente memoria, oxígeno de calidad industrial significa un gas que contiene oxígeno que tiene una concentración de oxígeno de un 90 % en volumen a un 100 % en volumen. El oxígeno de calidad industrial puede estar formado por cualquier proceso apropiado de separación de aire, por ejemplo, separación criogénica de aire o separación de aire mediante adsorción de oscilaciones de presión. La ventaja de una mezcla de gas oxidante que tiene de un 20 % en volumen a un 35 % en volumen de oxígeno es que las características de transferencia de aire serán similares a las de un sistema combustible de aire. En el caso de un proceso de oxi-combustible donde el gas oxidante tiene de un 90 % en volumen a un 100 % en volumen, las temperaturas de llama serían mucho más elevadas que para un proceso de combustible de aire sintético o combustible-aire, que requeriría probablemente modificaciones significativas en el diseño de la sección radiante del reformador.

La mezcla de gas oxidante puede comprender CO₂ importado 51. "CO₂ importado" es CO₂ procedente de una fuente diferente del reformador, por ejemplo, otro proceso o tubería de CO₂.

La mezcla de gas oxidante se puede introducir a un caudal másico de oxígeno que es de un 1 a un 5 % en exceso del requerido para la combustión completa de uno o más gases combustibles (es decir, de un 1 a un 5 % por ciento de oxígeno en exceso). "Oxígeno en porcentaje" es la cantidad actual de oxígeno en la mezcla de gases oxidantes

suministrada al proceso de combustión, expresado como un porcentaje de la cantidad que teóricamente se requiere para la combustión completa, es decir, la cantidad estequiométrica. "Oxígeno en exceso en porcentaje" es el porcentaje de oxígeno suministrado en exceso del requerido para la combustión completa.

- 5 El caudal másico de oxígeno se puede controlar para proporcionar condiciones próximas a la combustión estequiométrica en el presente proceso con el fin de reducir la cantidad de oxígeno en los productos de combustión.

10 El gas producto de CO₂ se forma a partir de una segunda parte 110 del gas producto de combustión. El O₂ residual de la segunda parte 110 del gas producto de combustión se hace reaccionar con al menos uno de H₂ y CH₄ en presencia de un catalizador en la unidad de desoxidación 90, disminuyendo de este modo la concentración de O₂ en la segunda parte del gas producto de combustión a un valor por debajo de 10 ppmv. El vapor 91 proporciona el H₂ y/o CH₄ a la unidad de desoxidación 90. La segunda parte 110 se puede enfriar en el intercambiador de calor 85 antes de la desoxidación. El H₂ se puede extraer del H₂ producto 72. El CH₄ puede proceder de gas natural, por ejemplo de la corriente 18 de combustible complementario. El H₂ y/o CH₄ pueden proceder de una parte 92 del gas 15 76 de cola de adsorción de oscilaciones de presión. Se puede usar cualquier catalizador apropiado conocido en la técnica de la desoxidación. La concentración de O₂ tras la reacción de O₂ en la segunda parte puede ser de 5 a 10 ppmv. Se retira H₂O de la segunda parte 110 del gas producto de combustión, formando de este modo el gas 112 producto de CO₂. El gas producto de CO₂ se puede inactivar, se puede usar para la recuperación de aceite mejorada, se puede introducir en una tubería de CO₂, o se puede usar de otro modo.

20 El presente proceso proporciona el resultado sorprendente de que se puede separar el CO₂ en el proceso sin necesidad de ningún sistema de retirada de CO₂ por separado. El CO₂ tanto de proceso como de gas combustible se captura en un punto y el componente de agua se retira fácilmente mediante condensación.

25 Para los hornos de reformado diseñados con un ventilador de corriente inducida, las secciones tanto convectiva como radiante operan a presión negativa (< 1 atm. de presión absoluta). La corriente de presión aumenta desde una presión diferencial de 50 Pa hasta 250 Pa de presión manométrica (de 0,2" a 1 " de vacío de H₂O) en la sección radiante hasta una presión diferencial de 6230 Pa a 8720 Pa de presión manométrica (de 25" a 35" de vacío de H₂O) en la succión del ventilador de corriente inducida de la sección de convección. Como resultado de esta diferencia de 30 presión en las secciones radiante y convectiva del reformador, el flujo de aire ambiente en el permeado para la mayoría de los reformadores es despreciable en la sección radiante y mucho más elevado en la sección de convección. La permeabilidad del aire en la sección de convección es particularmente elevada cerca del ventilador de corriente inducida donde existe la presión negativa más elevada. Para los reformadores de la técnica anterior con combustión de aire-combustible, la fuga de aire al interior de la sección de convección no tiene impacto práctico 35 sobre la operación del horno. No obstante, para el presente proceso, la fuga de aire ambiente puede diluir sustancialmente el gas producto de combustión rico en CO₂ hasta el nivel de retirada de N₂ debido a que se requiere la fuga de aire ambiente al interior del reformador.

40 Resulta caro y técnicamente desafiante proporcionar un sellado mecánico en el conducto de la sección de convección, especialmente para hornos de reformador a gran escala ya que requieren rebordes, puertos, puertas de mantenimiento, etc. especialmente diseñados.

45 En una realización preferida, una tercera parte 81 del gas producto de combustión se recicla hasta la sección de convección del horno de reformador mediante infiltración a través de una o más paredes de la sección de convección. La tercera parte del gas producto de combustión puede proteger o blindar una o más de las paredes de la sección de convección o únicamente áreas superficiales de estas paredes que sean idénticas con respecto a la penetración de aire ambiente. La tercera parte del gas producto de combustión puede hacerse pasar a un espacio entre una camisa 80 y una o más paredes de la sección de convección para la infiltración de la tercera parte del gas producto de combustión a través de una o más aberturas en una o más paredes de la sección de convección. Una 50 camisa puede ser un conducto, cierre, bolsa, recubrimiento, saco y similares para contener la tercera parte del gas producto de combustión y facilitar la infiltración del gas producto de combustión a través de las aberturas en las paredes de la sección de convección y al interior de la sección de convección del reformador.

55 El reciclaje de la tercera parte 81 del gas producto de combustión actúa para evitar la fuga de aire al interior de la sección de convección del horno del reformador. La infiltración de aire, que es normal para los hornos de reformador de la técnica anterior, disminuiría la pureza del producto de CO₂ en el presente proceso. La entrada de oxígeno y nitrógeno en el interior de la sección de convección debida a la fuga de aire puede hacer que el CO₂ resulte inapropiado para su uso.

60 En una realización alternativa, uno o más gases combustibles y la mezcla de gases oxidantes pueden someterse a combustión en la sección radiante del horno de reformador a una presión que varía de 102,5 kPa a 116,3 kPa (absoluta) para limitar la infiltración de aire sin reciclar una tercera parte del gas producto de combustión a la sección de convección. No debe descartarse tampoco que ambas medidas, protección de las paredes de la sección de convección o las zonas de las paredes y combustión a un nivel de presión elevada, se logren en combinación.

65 Se recupera calor a partir del reformado que abandona la pluralidad de tubos de reformador que contienen

- 5 catalizador, enfriando de este modo el reformado 32. La etapa de recuperación de calor a partir del reformado, a partir de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador puede comprender intercambiar calor mediante un intercambio de calor indirecto entre el reformado 32 y el agua de alimentación 34 para formar vapor 36 a partir del agua de alimentación. Se puede hacer pasar el reformado 12 al intercambiador de calor 30 que es parte de un bucle que genera vapor con un tambor de vapor (no mostrado).
- 10 Se hace reaccionar el reformado enfriado 32 en presencia de un catalizador de desplazamiento en condiciones de reacción suficientes para desplazar el reformado para formar H₂ adicional en el reformado 42. El reformado procedente de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador que se ha enfriado en el intercambiador de calor 30 se hace pasar al reactor 40 de desplazamiento de gas-agua para desplazar el reformado y formar H₂ adicional. El gas de hidrógeno adicional se puede obtener mediante la reacción catalítica de monóxido de carbono y vapor. Esta reacción es exotérmica y se denomina comúnmente reacción de desplazamiento gas-agua o reacción de desplazamiento: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. La reacción se ve afectada haciendo pasar monóxido de carbono y agua a través de un lecho de un catalizador apropiado.
- 15 Se puede usar cualquier catalizador de desplazamiento apropiado. El reactor de desplazamiento puede denominarse desplazamiento a temperatura elevada (HTS), desplazamiento a temperatura baja (LTS), desplazamiento a temperatura media (MTS) o combinación. Dado que el artículo "un" o "una" significa "uno o una o más", se pueden usar uno o más reactores de desplazamiento en el proceso.
- 20 Para el desplazamiento a temperatura elevada, una temperatura de entrada dentro del intervalo de 310 °C a 370 °C, y una temperatura de salida dentro del intervalo de 400 °C a 460 °C es normal. Normalmente, se usa un catalizador de óxido de hierro/cromia para el desplazamiento a temperatura elevada.
- 25 Para el desplazamiento a temperatura baja, una temperatura de entrada dentro del intervalo de 190 °C a 230 °C y una temperatura de salida dentro del intervalo de 220 °C a 250 °C es normal. Normalmente, se usa un catalizador que comprende cobre metálico, óxido de cinc y uno o más de otros óxidos que se reducen con dificultad tales como alúmina o cromia, para el desplazamiento a temperatura baja.
- 30 Para el desplazamiento a temperatura media, una temperatura de entrada dentro del intervalo de 190 °C a 230 °C, y una temperatura de salida de hasta 350 °C es normal. Se puede usar un catalizador de cobre sobre soporte formulado de manera apropiada para el desplazamiento de temperatura media.
- 35 Una combinación puede incluir una secuencia de desplazamiento a temperatura elevada, enfriamiento mediante intercambio térmico indirecto, y desplazamiento de temperatura baja. Si se desea, se puede subdividir cualquier etapa de desplazamiento con enfriamiento cruzado.
- 40 Se recupera calor procedente del reformado sometido a desplazamiento, enfriando de este modo el reformado 42 sometido a desplazamiento. Se puede recuperar el calor en un tren de enfriamiento 44, que puede incluir intercambiadores de calor para la alimentación con precalentamiento, agua de alimentación de la caldera, agua de alimentación al desaireador, así como enfriamiento adicional del reformado 42 mediante intercambio de calor con aire o agua de refrigeración. Se enfría el reformado hasta una temperatura donde el agua condensa.
- 45 Se retira H₂O procedente del reformado sometido a desplazamiento para formar un reformado 64 desprovisto de agua que comprende H₂ y componentes gaseosos secundarios. El condensado 38 puede retirarse en un tambor extractor 45 como se muestra en la figura. Se puede retirar el agua gracias a cualquier medio conocido, por ejemplo, usando desecadores y/o adsorción de oscilaciones térmicas.
- 50 Se separa el reformado 64 desprovisto de agua mediante adsorción de oscilaciones de presión en una pluralidad de al menos 3 lechos 70 de adsorción de oscilaciones de presión. Cada lecho de adsorción contiene un adsorbente selectivo para los componentes gaseosos secundarios (es decir, CO y CH₄), formando de este modo un producto de H₂ 72 y un gas 76 de cola de adsorción de oscilaciones de presión. El gas de cola es la combinación de todas las corrientes diferentes del producto de hidrógeno 72. El producto de hidrógeno puede tener una concentración de hidrógeno de un 98 % en volumen hasta un 99,999 % en volumen de hidrógeno.
- 55 La adsorción de oscilaciones de presión para separar H₂ del reformado se conoce bien. Se puede usar cualquier sistema apropiado adsorbedor de oscilaciones de presión y ciclo de adsorción de oscilaciones de presión.
- 60 Uno o más de los gases combustibles 74 comprenden al menos una parte del gas 76 de cola de adsorción de oscilaciones de presión. El gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión se puede hacer pasar a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno del gas de cola antes de la introducción del gas de cola como uno o más gases combustibles en el interior de la sección radiante del horno de reformador.
- 65 Uno o más de los gases combustibles 74 pueden también comprender un combustible complementario 18, también denominado combustible de equilibrio. El combustible complementario puede ser gas natural o gas maloliente procedente de refinería. La corriente 76 de gas de cola y el combustible complementario 18 se pueden introducir

juntos o por separado. Normalmente, el gas de cola y el combustible complementario se envían como corrientes de combustible por separado al quemador del reformador diseñado para las alimentaciones de combustible segregado.

5 Los productos de combustión para uno o más de los gases combustibles son CO_2 y H_2O . Como tal, el gas producto 109 de combustión comprende en su mayoría CO_2 , H_2O y pequeñas cantidades de O_2 , Ar y N_2 . Una vez que H_2O se ha condensado a partir del gas producto de combustión, la elevada concentración de CO_2 de aproximadamente 90 a 98 % en volumen resulta apropiada para una recuperación de aceite mejorada (EOR) y/o aplicaciones de fijación de CO_2 . Los gases inertes N_2 y Ar generalmente no son un problema para estas aplicaciones, no obstante, se debería retirar O_2 .

10 La mezcla 54 de gases oxidantes se puede calentar antes de la introducción de la mezcla 54 de gases oxidantes en la sección radiante del horno de reformador, similar a los precalentadores de aire convencionales usados para el aire ambiente. Se puede hacer pasar la mezcla de gases oxidantes al intercambiador de calor 77 en la sección de convección del horno de reformador objeto de calentamiento mediante transferencia de calor indirecta con el gas 15 109 de producto de combustión, recuperando de este modo calor a partir del gas 109 de producto de combustión.

La temperatura de precalentamiento de la mezcla de gases oxidantes puede venir establecida por los requisitos de exportación de vapor y las consideraciones de integración de calor.

20 Los reaccionantes 10 también se pueden calentar mediante el gas producto 109 de combustión en la sección de convección del reformador mediante intercambio de calor indirecto entre el gas producto 109 de combustión y los reaccionantes 10. Se pueden hacer pasar los reaccionantes a los tubos 75 de intercambio de calor en la sección de convección del horno de reformador objeto de calentamiento mediante el gas producto 109 de combustión.

25 Como se ha comentado anteriormente, los reaccionantes 10 pueden ser una mezcla sometida a pre-reformado. Se forma una mezcla pre-reformada mediante introducción de vapor y una alimentación de hidrocarburos en el interior de un reactor (no mostrado), comúnmente denominado pre-reformador, y haciendo reaccionar el vapor y la alimentación de hidrocarburos en presencia de un catalizador de reformado (también denominado catalizador de pre-reformado) en condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar una parte del vapor y la alimentación 30 de hidrocarburos.

Normalmente, el efluente sometido a pre-reformado se extrae del pre-reformador y se calienta mediante intercambio de calor indirecto con los gases producto de combustión en la sección de convección del reformador.

35 La alimentación de hidrocarburos al pre-reformador se puede formar haciendo pasar una materia prima de hidrocarburos a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno de la materia prima de hidrocarburos, formando de este modo la alimentación de hidrocarburos introducida en el pre-reformador.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un gas producto de H₂ y un gas producto de CO₂, comprendiendo el proceso:

- 5 (a) introducir reaccionantes (10) que comprenden vapor y metano en una pluralidad de tubos (104) de reformador que contienen catalizador en una sección radiante de un horno de reformador (100), hacer reaccionar los reaccionantes en presencia de un catalizador de reformado en el interior de una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador en condiciones de reacción suficientes para formar un reformado (12) que comprende H₂, CO y vapor, y extraer el reformado de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, donde el horno de reformador tiene la sección radiante y una sección de convección, donde la sección radiante contiene la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador y la sección de convección contiene tubos (75, 77) de intercambio de calor;
- 10 (b) introducir uno o más gases combustibles (74) y una mezcla (54) de gases oxidantes en el interior de una sección radiante del horno de reformador externa a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, donde la mezcla de gases oxidantes que comprende de un 20 % en volumen a un 35 % en volumen de oxígeno en base húmeda;
- 15 (c) someter a combustión uno o más gases combustibles con el oxígeno en la mezcla de gases oxidantes en la sección radiante del horno de reformador externa a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador formando de este modo un gas (109) producto de combustión y proporcionar energía para hacer reaccionar los reaccionantes del interior de la pluralidad de los tubos de reformador que contienen catalizador;
- 20 (d) hacer pasar el gas producto de combustión desde la sección radiante del reformador hasta la sección de convección del reformador, y extraer el gas producto de combustión de la sección de convección del horno de reformador;
- 25 (e) recuperar calor del reformado (12) a partir de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador enfriando de este modo el reformado;
- (f) hacer reaccionar el reformado enfriado (32) en presencia de un catalizador de desplazamiento en condiciones de reacción suficientes para desplazar el reformado para formar H₂ adicional en el reformado;
- (g) recuperar calor del reformado (42) sometido a desplazamiento enfriando de este modo el reformado sometido a desplazamiento;
- 30 (h) retirar H₂O del reformado sometido a desplazamiento para formar un reformado (64) desprovisto de agua que comprende H₂ y componentes gaseosos secundarios; y
- (i) separar el reformado (64) desprovisto de agua en una pluralidad de al menos 3 lechos (70) de adsorción de oscilaciones de presión, conteniendo cada lecho un adsorbente selectivo para los componentes gaseosos secundarios formando de este modo un producto de H₂ (72) y un gas (76) de cola de adsorción de oscilaciones de presión;
- 35 (j) donde uno o más gases combustibles (74) comprenden al menos una parte del gas (76) de cola de adsorción de oscilaciones de presión; y
- (k) donde, para evitar la fuga de aire al interior de la sección de convección, una tercera parte (81) del gas (109) producto de combustión se recicla a la sección de convección del horno de reformador mediante infiltración a través de una o más paredes de la sección de convección y/o uno o más gases combustibles (74) se someten a combustión con el oxígeno de la mezcla (54) de gases oxidantes en la sección radiante del horno de reformador (100) externa a la pluralidad de tubos (104) de reformador que contienen catalizador a una presión que varía de 102,5 kPa a 116,3 kPa (absoluta), formando de este modo el gas (109) producto de combustión y suministrar energía para hacer reaccionar los reaccionantes (10) en el interior de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador;
- 45 donde el proceso además comprende:
- (l) reciclar una primera parte (50) del gas (109) producto de combustión extraído de la sección de convección del horno de reformador hasta la sección radiante del horno de reformador en la mezcla (54) de gases oxidantes, donde de un 40 a un 60 % en base de caudal másico, del gas producto de combustión extraído de la sección de convección del horno de reformador se recicla como primera parte del gas producto de combustión;
- 50 (m) hacer reaccionar O₂ residual en una segunda parte (110) del gas (109) producto de combustión con al menos uno de H₂ y CH₄ (91) en presencia de un catalizador, disminuyendo de este modo la concentración de O₂ en la segunda parte del gas producto de combustión hasta un valor por debajo de 10 ppmv; y
- (n) retirar H₂O de la segunda parte (110) del gas producto de combustión, formando de este modo el gas (112) producto de CO₂
- 55 (o) y donde la mezcla (54) de gases oxidantes contiene menos de un 5 % en volumen de inertes incluyendo N₂ y cualquier gas noble.

60 2. El proceso de la reivindicación 1, donde uno o más gases combustibles (74) comprenden un combustible complementario (18).

65 3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa de reciclaje de la primera parte (81) del gas producto de combustión (109) hasta la sección de convección del reformador comprende hacer pasar la tercera parte del gas producto de combustión hasta un espacio entre la camisa (80) y una o más paredes de la sección de convección para infiltración de la tercera parte del gas producto de combustión a través de una o más aberturas en una o más paredes de la sección de convección.

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende al menos uno de:

mezclar la primera parte (50) del gas (109) producto de combustión con oxígeno (52) de calidad industrial para formar una mezcla (54) de gases oxidantes; y

recuperar calor del gas (109) producto de combustión en la sección de convección mediante intercambio (77) de calor directo entre el gas (109) producto de combustión y la mezcla (54) de gases oxidantes antes de introducir la mezcla de gases oxidantes en la sección radiante del horno de reformador (100).

5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende:

recuperar calor del gas (109) producto de combustión en la sección de convección mediante intercambio (75) de calor indirecto entre el gas producto de combustión y los reaccionantes (10).

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende:

introducir vapor y una alimentación de hidrocarburos en el interior de un primer reactor, hacer reaccionar el vapor y la alimentación de hidrocarburos en presencia de un segundo catalizador de reformado en condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar una parte del vapor y la alimentación de hidrocarburos, y extraer un efluente del primer reactor; y

recuperar calor del gas (109) producto de combustión en la sección de convección mediante intercambio (75) de calor indirecto entre el gas producto de combustión y el efluente procedente del primer reactor, calentando de este modo el efluente procedente del primer reactor;

donde los reaccionantes (10) introducidos en el interior de la pluralidad de tubos (104) del reformador que contienen catalizador comprenden el efluente caliente procedente del primer reactor.

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

hacer pasar una materia prima de hidrocarburos a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno de la materia prima de hidrocarburos formando así la alimentación de hidrocarburos introducida en el primer reactor.

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

hacer pasar la materia prima de hidrocarburos a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno de la materia prima de hidrocarburos;

mezclar vapor (36) con la materia prima de hidrocarburos desprovista de nitrógeno para formar los reaccionantes (10) que comprenden vapor y metano introducidos en la pluralidad de tubos (104) que contienen catalizador.

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende:

hacer pasar al menos una parte del gas (76) de cola de adsorción de oscilaciones de presión a una unidad de rechazo de nitrógeno para retirar nitrógeno del gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión antes de introducir al menos una parte del gas de cola de adsorción de oscilaciones de presión como uno o más gases combustibles (74) o al menos una parte de uno o más gases combustibles en el interior de la sección radiante del horno de reformador (100).

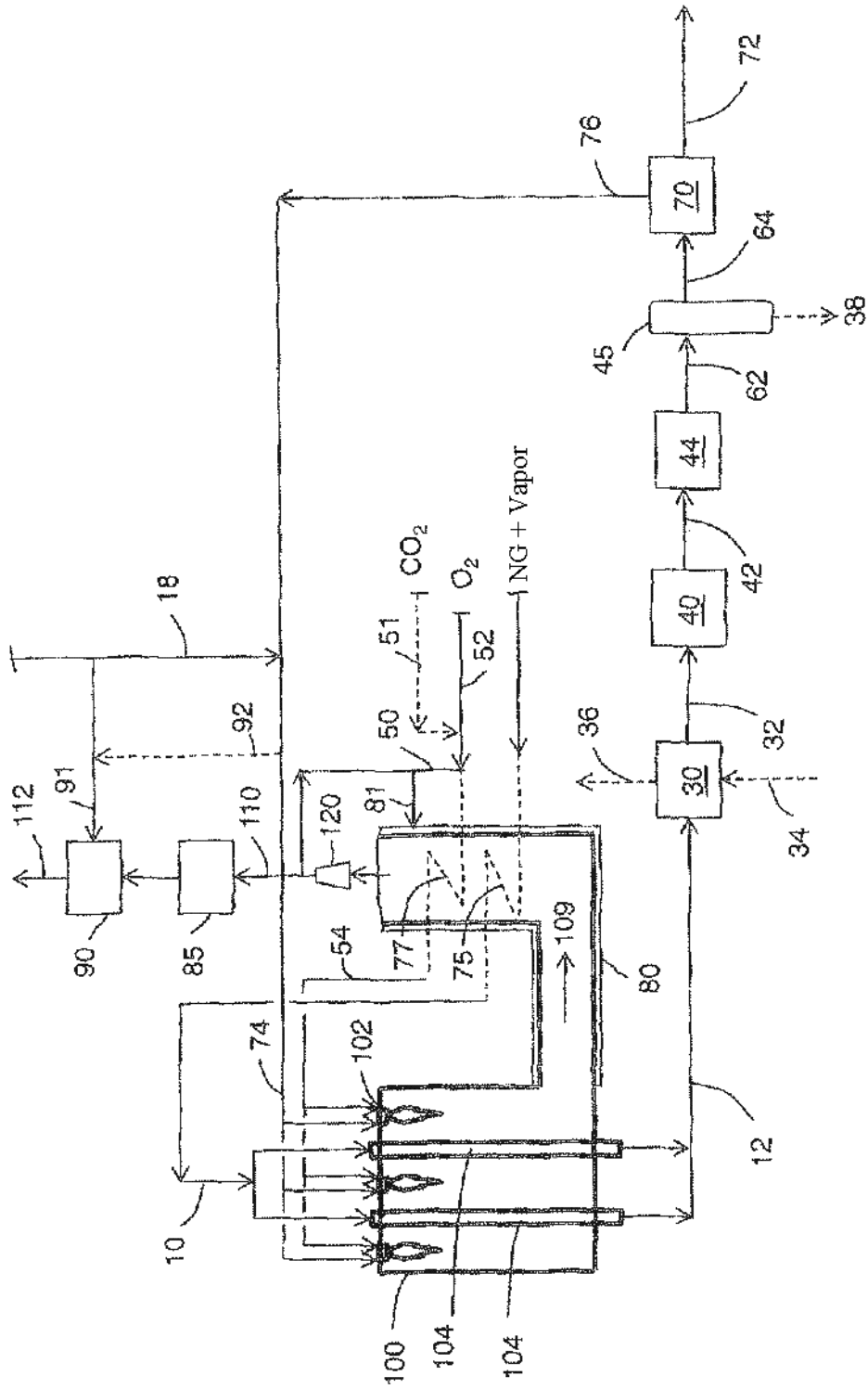
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la mezcla (54) de gases oxidantes comprende además CO₂ importado (51).

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la mezcla (54) de gas oxidante se introduce a un caudal molar de oxígeno que es de un 1 a un 5 % en exceso del requerido para la combustión completa de uno o más gases combustibles (74).

12. El proceso de la reivindicación 8, donde el reformado (12) se enfría mediante intercambio de calor (30) con agua de alimentación (34) formando de este modo el vapor (36) procedente del agua de alimentación (34).

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos uno de H₂ y CH₄ (91) para hacer reaccionar el O₂ residual en la segunda parte (110) del gas (109) producto de combustión está proporcionado por al menos uno de producto de H₂ (72), una parte (92) del gas (76) de cola de adsorción de oscilaciones de presión (76) y un combustible complementario (18).

14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la mezcla (54) de gases oxidantes comprende de un 20 % en volumen a un 35 % en volumen de oxígeno y de un 15 % en volumen a un 50 % en volumen de CO₂ en base húmeda, donde al menos esencialmente todo el CO₂ se suministra mediante la primera parte (50) del gas (109) producto de combustión.



FIGURA