

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 681 604**

(51) Int. Cl.:

**C01B 3/38**

(2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2011 PCT/US2011/050776**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12057922**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2011 E 11761194 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2632852**

(54) Título: **Reformado de hidrocarburos con vapor con exportación limitada de vapor**

(30) Prioridad:

**28.10.2010 US 914489**

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

**14.09.2018**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**PHAM, HOANH, NANG;  
PENG, XIANG-DONG;  
NATARAJ, SHANKAR y  
ENEVER, MICHAEL**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

### Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

**ES 2 681 604 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Reformado de hidrocarburos con vapor con exportación limitada de vapor

- 5     **ANTECEDENTES**  
 La presente divulgación se refiere al reformado de hidrocarburos con vapor. El hidrógeno y/o el gas de síntesis se generan por reformado de hidrocarburos con vapor. Los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor típicamente generan vapor como un medio para recuperar el calor y mejorar la eficiencia del proceso. La presente divulgación se refiere más particularmente al reformado de hidrocarburos con vapor con generación de vapor limitada o reducida en comparación con las plantas convencionales.
- 10    El gas de síntesis se usa para producir productos tales como amoníaco, metanol e hidrógeno. El gas de síntesis se genera mediante procesos de alta temperatura en los que está disponible una gran cantidad de calor residual. El calor residual generalmente se usa para generar vapor y ayuda a mejorar la eficiencia general de la instalación del gas de síntesis. En instalaciones típicas, la cantidad de vapor generado a partir del calor residual supera significativamente la cantidad de vapor necesaria para reformar una alimentación de hidrocarburo en un reformador de hidrocarburos con vapor. El exceso de vapor se exporta o puede usarse para generar energía en una turbina de vapor.
- 15    15    El exceso de vapor se exporta o puede usarse para generar energía en una turbina de vapor.
- 20    20    Sin embargo, exportar vapor requiere costosos sistemas de tuberías que incluyen válvulas de control y seguridad, trampas de vapor, trazado de calor, etc. La exportación de vapor se justifica cuando se necesita vapor cerca y/o cuando un cliente está dispuesto a pagar un precio razonable por el vapor. La exportación de vapor también puede imponer restricciones a la ubicación de la planta con el fin de minimizar la longitud de la tubería de exportación de vapor.
- 25    25    25    Las instalaciones para producir gas de síntesis generan grandes cantidades de vapor a partir del calor residual. Dependiendo del diseño, la producción total de vapor puede ser de 35% a 200% más de lo requerido para uso interno en el reformador de hidrocarburos con vapor. La práctica actual de la industria es exportar el exceso de vapor o usar el vapor en una turbina de vapor para la producción de energía. Ambas opciones requieren un gasto de capital adicional y pueden ser prohibitivas en costos para los proyectos en los que no hay clientes dispuestos a comprar el vapor a un costo razonable, o no se puede producir electricidad de manera competitiva.
- 30    30    30    Para pequeñas unidades de producción de hidrógeno en las que no se justifica la exportación de vapor, una porción del exceso de vapor se usa a menudo en el proceso de manera menos eficiente o se desfoga. La planta de hidrógeno puede diseñarse con menos equipo de recuperación de calor, lo que da como resultado una planta menos eficiente.
- 35    35    35    35    Hay una serie de opciones de diseño que se han utilizado para variar la producción total de vapor de la planta de gas de síntesis y reducir la exportación de vapor. Estas opciones de diseño tienen en cuenta las limitaciones del proceso, como los requisitos de combustible suplementario para el reformador de vapor catalítico.
- 40    40    40    40    Una opción ampliamente utilizada es precalentar el aire de combustión para su uso en el reformador a alta temperatura, por ejemplo, hasta 600° C (1.100° F). El aire de combustión típicamente se precalienta en la sección de convección del reformador y se puede disponer usando una o dos etapas dependiendo de la temperatura de precalentamiento deseada. El precalentamiento del aire de combustión ayuda a reducir la cantidad de combustible requerida para la combustión en el reformador. Como se usa menos combustible, se reduce el flujo de gases de combustión del reformador, lo que resulta en menos calor residual.
- 45    45    45    45    El precalentamiento del combustible tiene un impacto similar pero menor en la producción total de vapor.
- 50    50    50    50    Otra opción es usar un prerreformador adiabático. Un prerreformador adiabático es un recipiente lleno de catalizador de reformado a base de níquel que se encuentra agua arriba del reformador primario. Se introduce una alimentación mixta de vapor y un hidrocarburo al prerreformador adiabático a alta temperatura. El producto prerreformado se calienta nuevamente mediante los gases del producto de combustión y luego se alimenta al reformador primario.
- 55    55    55    55    El uso de un prerreformador recicla el calor de los gases de combustión de vuelta al proceso calentando la corriente de efluente del prerreformador, reduciendo así la cantidad requerida de combustible de combustión en el reformador. Como se usa menos combustible, el flujo de los gases de combustión del reformador se reduce, lo que resulta en menos calor residual. El uso de un prerreformador tiene otros beneficios, tales como la eliminación de hidrocarburos superiores de la corriente de alimentación al reformador primario.
- 60    60    60    60    Las instalaciones que incluyen un prerreformador son típicamente rentables ya que el tamaño del reformador primario puede reducirse mientras se mantiene una alta eficiencia.
- 65    65    65    65    Estos métodos para reducir la cantidad de vapor son útiles para casos en los que el vapor de exportación tiene poco o ningún valor.

Cuando el crédito para el vapor producido no se puede tener en cuenta razonablemente en la eficacia de la instalación generadora de gas de síntesis, se requieren métodos para disminuir el impacto sobre la eficiencia de la planta.

5 Existe la necesidad de disminuir el impacto en la eficiencia de la planta cuando se necesita o se produce poco o ningún vapor de exportación. Sería deseable producir hidrógeno en un proceso de reformado mientras se produce poco o ningún vapor de exportación y al mismo tiempo se mantiene la eficiencia general de la planta.

10 La industria desea flexibilidad para diseñar y operar procesos de reformado de hidrocarburos con vapor con exportación de vapor limitada o reducida.

La industria desea procesos y equipos de reformado de hidrocarburos con vapor con una eficiencia energética mejorada.

15 La industria desea procesos y equipos de reformado de hidrocarburos con vapor que sean confiables.

20 El documento US 2002/006968 A1 divulga un proceso de reformado de hidrocarburos con vapor y un aparato para llevar a cabo el proceso. El aparato comprende un reformador previo, un reformador secundario y un reformador de intercambio de calor. La reacción de reformado en el reformador de intercambio de calor se calienta mediante el gas reformado del reformador secundario. Cuando existe riesgo de corrosión de la estructura metálica del reformador de intercambio de calor, se puede añadir un compuesto de azufre adecuado al gas reformado del reformador secundario.

25 BREVE SUMARIO

La presente divulgación se refiere a reformado de hidrocarburos con vapor.

Hay varios aspectos como se detalla a continuación.

30 Aspecto # 1. Un proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de acuerdo con la reivindicación 1.

Aspecto # 2. El proceso del aspecto # 1 en el que las condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno adicional en el reformado incluyen una temperatura en el intervalo de 575° C a 725° C y una presión en el intervalo de 500 kPa a 5000 kPa, y en el que las condiciones de reacción suficientes para formar el gas reformado incluyen una temperatura que oscila entre 650° C y 1.000° C y una presión que oscila entre 500 kPa y 5.000 kPa.

Aspecto # 3. El proceso del aspecto # 1 o el aspecto # 2 en el que el reformado tiene menos de 0,005% en moles de hidrocarburos C<sub>2</sub> superiores.

40 Aspecto # 4. El proceso de uno cualquiera de los aspectos anteriores en el que el gas de alimentación del reformador comprende del 90 al 100% con base en la velocidad de flujo molar del reformado desde la primera salida del reactor.

Aspecto # 5. El proceso de uno cualquiera de los aspectos # 1 a # 3 en el que el gas de alimentación del reformador comprende todo el reformado de la primera salida del reactor.

Aspecto # 6. El proceso de uno cualquiera de los aspectos anteriores en el que al menos el 90% con base en el flujo molar del gas de alimentación del reformador es reformado de la primera salida del reactor.

50 Aspecto # 7. El proceso de uno cualquiera de los aspectos # 1 a # 3 en el que el gas de alimentación del reformador consiste en la totalidad del reformado de la primera salida del reactor.

Aspecto # 8. El proceso de cualquiera de los aspectos anteriores en el que el catalizador de reformado comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio e iridio.

55 Aspecto # 9. El proceso de cualquiera de los aspectos anteriores que comprende, además:

calentar un gas de alimentación que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> mediante intercambio de calor indirecto con los gases del producto de combustión;

60 pasar al menos una porción del gas de alimentación calentado sobre un tercer catalizador de reformado, y hacer reaccionar al menos una porción del gas de alimentación calentado en presencia del tercer catalizador de reformado en condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar al menos una porción del gas alimentado calentado formando así un primer reformado; y

calentar al menos una porción del primer reformado por intercambio de calor indirecto con los gases del producto de combustión formando así el reformado introducido en la primera entrada del reactor.

Aspecto # 10. El proceso del aspecto # 9 en el que las condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar al menos una porción del gas de alimentación calentado incluyen una temperatura en el intervalo de 450° C a 600° C y una presión en el intervalo de 500 kPa a 5000 kPa.

Aspecto # 11. El proceso del aspecto # 9 o del aspecto # 10 en el que las condiciones de reacción son sustancialmente adiabáticas.

Aspecto # 12. El proceso de uno cualquiera de los aspectos # 9 a # 11 en el que la relación molar de vapor con respecto a carbono del gas de alimentación está entre 1,8 y 2,8.

Aspecto # 13. Un aparato para llevar a cabo el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor del aspecto # 1 de acuerdo con la reivindicación 13.

Aspecto # 14. El aparato de acuerdo con la reivindicación 14.

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

La Figura 1 es un esquema de proceso para un proceso y aparato de reformado de hidrocarburos con vapor que incluye un reformador catalítico de hidrocarburos con vapor, un prerreformador y un reformador de intercambio de calor de gas.

La Figura 2 es un esquema de proceso para un proceso y aparato de reformado de hidrocarburos con vapor que incluye un reformador catalítico de hidrocarburos con vapor y un prerreformador.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los artículos "un" y "uno, una" tal como se usan en el presente documento significan uno o más cuando se aplican a cualquier característica en las realizaciones de la presente invención descrita en la memoria descriptiva y las reivindicaciones. El uso de "un" y "uno, una" no limita el significado a una sola característica, a menos que dicho límite se establezca específicamente. El artículo "el, la" que precede a sustantivos o frases nominales singulares o plurales denota una característica especificada particular o características particulares especificadas y puede tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto en el que se usa. El adjetivo "cualquiera" significa uno, algunos o todos indistintamente de cualquier 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.

La frase "al menos una porción" significa "una porción o todo". Al menos una parte de una corriente puede tener la misma composición que la corriente de la que se deriva. Al menos una parte de una corriente puede incluir componentes específicos de la corriente de la que se deriva.

Como se usa en el presente documento, "en comunicación de flujo del fluido" significa conectado operativamente por uno o más conductos, colectores, válvulas y similares, para la transferencia de fluido. Un conducto es cualquier tubería, tubo, pasaje o similar, a través del cual se puede transportar un fluido. Un dispositivo intermedio, tal como una bomba, compresor o recipiente puede estar presente entre un primer dispositivo en comunicación de flujo del fluido con un segundo dispositivo a menos que se indique explícitamente lo contrario.

"Aguas abajo" y "aguas arriba" se refieren a la dirección de flujo prevista del fluido de proceso transferido. Si la dirección de flujo prevista del fluido de proceso es desde el primer dispositivo hasta el segundo dispositivo, el segundo dispositivo está en comunicación de flujo de fluido aguas abajo del primer dispositivo.

Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere al material catalítico, así como a cualquier soporte para el material catalítico.

La presente divulgación se refiere a reformado catalítico de hidrocarburos con vapor.

El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor, también llamado reformado catalítico con vapor, reformado de metano con vapor (SMR), o simplemente reformado con vapor, se define como cualquier proceso utilizado para convertir materia prima del reformador en gas de síntesis por reacción de un hidrocarburo y vapor sobre un catalizador. El término "gas de síntesis", comúnmente llamado syngas, se usa en el presente documento para significar cualquier mezcla que comprenda hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción de reformación es una reacción endotérmica y se puede describir generalmente como  $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + \left(\frac{m}{2} + n\right) H_2$ . El hidrógeno se genera cuando se genera gas de síntesis.

El proceso de reformado de hidrocarburos con vapor se describe con referencia a la FIGURA 1, que muestra un ejemplo de un diagrama 1 de flujo de proceso para llevar a cabo el proceso.

El proceso comprende introducir el reformado 40 en una primera entrada del reactor 130 que contiene el catalizador 45 de reformado. El reformado 40 se introduce en la primera entrada del reactor 130 con una primera temperatura de entrada en el intervalo de 550° C a 725° C o desde 600° C a 700° C. La primera temperatura de entrada es una temperatura del reformado 40 medida en la primera entrada. El reformado 40 reacciona en presencia del catalizador 45 de reformado en condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno adicional en el reformado 50. Las condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno adicional en el reformado pueden incluir una temperatura en el intervalo de 575° C a 725° C y una presión en el intervalo de 500 kPa a 5.000 kPa. El reformado 50 se extrae de una primera salida del reactor 130 a una primera temperatura de salida en el intervalo de 575° C a 725° C. La primera temperatura de salida es la temperatura del reformado 50 en la primera salida.

Un reformado es cualquier mezcla que contenga productos de la reacción de reformado y generalmente contendrá reactivos sin reaccionar tales como metano y vapor. El reformado 40 puede tener bajas concentraciones de C2 o hidrocarburos superiores. El reformado 40 puede tener menos de 0,005% en moles de C2 o hidrocarburos superiores. Con el fin de obtener bajas concentraciones de hidrocarburos C2 o de hidrocarburos superiores en el reformado 40, una materia prima que contiene hidrocarburos C1 a C6 puede reformarse con vapor en un prerreformador.

El reformado 40 puede ser efluente de un prerreformador. Un "prerreformador" es un reactor reformador que precede al reformador primario. Un "prerreformador" se usa para convertir materia prima que contiene hidrógeno elemental y carbono elemental en gas de síntesis por reacción con vapor sobre un catalizador con o sin calentamiento. Un prerreformador puede ser un reactor de lecho fijo adiabático. Un prerreformador puede ser un reactor tubular. Un prerreformador generalmente emplea un tipo diferente de catalizador que un reformador primario, por ejemplo, un catalizador de alta actividad y alto contenido de níquel. Las temperaturas en un prerreformador pueden estar en el intervalo de aproximadamente 450° C a aproximadamente 600° C. Puede proporcionarse calor a un prerreformador a partir de los gases de escape de un reformador u otra fuente, pero se caracteriza típicamente por la falta de calentamiento por radiación directa mediante una llama de combustión. Un prerreformador y un reformador pueden estar físicamente conectados.

Los prerreformadores son conocidos en la técnica. Se conocen materiales y métodos de construcción adecuados. La ventaja de usar un prerreformador es convertir la mayoría o la totalidad de los hidrocarburos pesados (es decir, hidrocarburos C2+) en alimentación con hidrógeno y óxidos de carbono, reduciendo así el potencial de formación de coque en el reformador primario. Otra ventaja del uso del prerreformador es utilizar el calor residual para producir hidrógeno y óxidos de carbono, y de ese modo reducir el requerimiento de trabajo térmico en el reformador primario y reducir la cantidad de vapor en exceso producido.

Se puede distinguir un prerreformador del reformador primario porque una mayor proporción de la conversión de los hidrocarburos alimentados al proceso se realiza en el reformador primario y no en el prerreformador.

La FIGURA 1 muestra un ejemplo de realización en el que el reformado 40 se forma en el prerreformador 120. El gas 10 de alimentación que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos C1 a C6 se calienta por intercambio de calor indirecto con gases 56 del producto de combustión en la sección 57 de convección del reformador 100 primario formando de este modo un gas 20 de alimentación calentado.

La relación molar de vapor a carbono del gas 10 de alimentación puede estar entre 1,8 y 2,8. La relación molar de vapor a carbono es un término convencional en los campos de producción de hidrógeno y de producción de gas de síntesis. La relación molar de vapor a carbono (relación S/C) se define como la relación (total) de los moles de vapor respecto a moles de átomos de carbono en los hidrocarburos en la alimentación o alimentaciones al reformador. Por ejemplo, si la velocidad de flujo molar de vapor es de 6 moles/s, la velocidad de flujo molar de metano es de 1 mol/s y la velocidad de flujo molar de etano es de 1 mol/s, la relación molar de vapor a carbono es de 2,0. Una mol/s de metano proporciona 1 mol de carbono por segundo y 1 mol/s de etano proporciona 2 moles de carbono por segundo. La ventaja de usar una relación de vapor a carbono más baja es mejorar la eficiencia general del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor.

El gas 20 de alimentación calentado se pasa sobre el catalizador 25 de reformado y se hace reaccionar en presencia del catalizador 25 de reformado en condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar el gas 20 de alimentación calentado formando así reformado 30. Las condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar el gas 20 de alimentación calentado pueden incluir un intervalo de temperatura de 450° C a 600° C y una presión en el intervalo de 500 kPa a 5000 kPa. El prerreformador 120 puede ser un prerreformador adiabático. Las condiciones de reacción para formar el reformado 30 pueden ser sustancialmente adiabáticas. El reformado 30 se calienta por intercambio de calor indirecto con los gases 54 del producto de combustión en la sección 57 de convección del reformador 100 para formar el reformado 40 que se introduce en la primera entrada del reactor 130.

El reactor 130 contiene el catalizador 45 de reformado. El catalizador 45 de reformado puede ser cualquier catalizador de reformado adecuado conocido en la técnica. El material catalítico del catalizador 45 de reformado puede ser uno o más metales seleccionados entre níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio e iridio. El

catalizador 45 de reformado puede ser un catalizador soportado donde el soporte comprende uno o más de alúmina estable a altas temperaturas, aluminato de calcio y aluminato de magnesio. Los catalizadores de reformado son bien conocidos y están disponibles comercialmente, y los catalizadores adecuados se pueden seleccionar fácilmente sin una experimentación excesiva.

- 5 El catalizador 45 de reformado también puede ser un catalizador de relleno estructurado. El material del catalizador se puede aplicar al catalizador de relleno estructurado mediante un proceso de recubrimiento por inmersión.
- 10 Como se muestra en la FIGURA 1, el gas 70 reformado se introduce en una segunda entrada del reactor 130. De acuerdo con el proceso, el gas 70 reformado se introduce a una segunda temperatura de entrada en el intervalo de 820° C a 970° C. La segunda temperatura de entrada es la temperatura del gas 70 reformado en la segunda entrada del reactor 130. El calor se transfiere desde el gas 70 reformado al reformado 40 mediante transferencia de calor indirecta en el reactor 130. El reformado 40 y gas 70 reformado pueden pasarse simultáneamente en el reactor 130. El flujo al mismo tiempo, también llamado flujo simultáneo o flujo paralelo es donde las corrientes fluyen generalmente en la misma dirección a través del dispositivo. El flujo simultaneo puede contrastarse con el flujo a contracorriente, en el que las corrientes fluyen generalmente en la dirección opuesta entre sí a través del dispositivo. El flujo simultaneo también puede contrastarse con el flujo cruzado, en el que una de las corrientes fluye generalmente en forma perpendicular a la otra corriente.
- 15 20 El gas 80 reformado se extrae de una segunda salida del reactor 130 a una segunda temperatura de salida en el intervalo de 675° C a 925° C o en el intervalo de 700° C a 850° C. La segunda temperatura de salida es la temperatura del gas 80 reformado en la segunda salida del reactor 130.
- 25 30 El proceso comprende introducir gas 60 de alimentación del reformador en una pluralidad de tubos 65 reformadores que contienen un segundo catalizador 67 de reformado. El reformador 100 primario incluye la pluralidad de tubos 65 del reformador en la sección 53 de combustión del reformador 100 primario. El gas 60 de alimentación del reformador comprende al menos una porción del reformado 50 de la primera salida del reactor 130. El gas 60 de alimentación del reformador puede comprender del 90 al 100% sobre una base molar del reformado 50 de la primera salida del reactor 130, siendo usada una pequeña parte de la reformación 50 para otro propósito (no se muestra). El gas 60 de alimentación del reformador puede comprender todo el reformado 50 de la salida del reactor 130. Al menos el 90% con base en la velocidad de flujo molar del gas 60 de alimentación del reformador puede ser el reformado 50 de la primera salida del reactor 130 con otra porción proporcionada de otra fuente (no se muestra). El gas 60 de alimentación del reformador puede consistir en todo el reformado de la primera salida del reactor 130.
- 35 40 45 50 55 60 65 El gas 60 de alimentación que incluye el reformado 50 se hace reaccionar en presencia del catalizador 67 de reformado en condiciones de reacción suficientes para formar gas 70 reformado que contiene hidrógeno. Las condiciones de reacción suficientes para formar gas reformado incluyen una temperatura en el intervalo de 650° C a 1.000° C y una presión en el intervalo de 500 kPa a 5.000 kPa. El gas 70 reformado se retira de la pluralidad de tubos 65 del reformador. Los tubos del reformador son conocidos en la técnica. La fabricación de tubos del reformador es conocida en la técnica. El catalizador 67 de reformado puede ser cualquier catalizador de reformado adecuado conocido en la técnica. El catalizador 67 de reformado puede ser el mismo o diferente que el catalizador 45 de reformado. Los catalizadores de reformado son bien conocidos y están disponibles comercialmente, y los catalizadores adecuados se pueden seleccionar fácilmente sin experimentación excesiva.
- 50 55 60 65 El proceso comprende introducir combustible 52 y mezcla 51 de gas oxidante que contiene oxígeno en la sección 53 de combustión del reformador 100. La mezcla 51 de gas oxidante y el combustible 52 se introducen a través de los quemadores 55. El reformador 100 puede ser un horno calentado desde abajo como se muestra en la FIGURA 1, un horno de calentamiento lateral (no mostrado), un horno de calentamiento superior (no mostrado) o cualquier combinación adecuada. La mezcla 51 de gas oxidante y el combustible 52 pueden introducirse por separado a través de los quemadores 55 y/o mezclarse previamente. El combustible y/o el oxidante pueden ser inyectados (es decir, dispuestos) en la sección de combustión. El combustible puede ser cualquier combustible adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, el combustible puede comprender al menos uno de los subproductos gaseosos de un adsorbente de la oscilación de presión, gas natural, gas combustible de refinería, combustible residual de un proceso próximo, etc. La mezcla 51 de gas oxidante puede ser cualquier gas oxidante adecuado, por ejemplo, aire, oxígeno industrial, aire enriquecido en oxígeno o aire agotado en oxígeno. La mezcla de gases oxidantes se puede calentar mediante intercambio de calor indirecto con gases del producto de combustión en la sección de convección del reformador 100. Combustible y oxígeno se queman en la sección 53 de combustión para formar gases 54 del producto de combustión generando así calor para suministrar energía para hacer reaccionar el gas de alimentación que comprende el reformado en la pluralidad de tubos 65 del reformador. Los gases 54 del producto de combustión se retiran de la sección 53 de combustión.

La construcción y operación de reformadores que contienen tubos del reformador para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis es bien conocida.

El reactor 130 está provisto de un área superficial de transferencia de calor. El área superficial de transferencia de calor intercambia calor indirectamente entre el reformado 40 y el gas 70 reformado durante la reacción del reformado en el reactor 130. La cantidad de área superficial de transferencia de calor es efectiva para disminuir la temperatura del gas 70 reformado desde la segunda temperatura de entrada desde 800° C a 975° C hasta la segunda temperatura de salida que oscila entre 675° C y 925° C o entre 700° C y 850° C y para mantener la primera temperatura de salida del reformado 50 entre 575° C y 725° C.

Aunque que es convencional maximizar la transferencia de calor desde el gas reformado del reformador para aumentar la eficiencia del proceso y evitar generar vapor de exportación adicional, los inventores han descubierto que al limitar el área superficial de transferencia de calor en el reactor manteniendo así las temperaturas en el reactor como se describió anteriormente se logra la ventaja de evitar la formación de polvo de metal en el reactor mientras se captura la mayor parte del beneficio de eficiencia.

El diseño, la selección de materiales, la construcción y el funcionamiento del reactor con un área superficial de transferencia de calor adecuada las puede realizar fácilmente el experto en la materia que tenga conocimiento de esta divulgación.

Como se evita el polvo de metal operando de acuerdo con el proceso, no se requiere la introducción de compuestos de azufre para evitar el polvo de metal como se hizo en la técnica anterior. Por consiguiente, el proceso puede realizarse sin que se eliminen compuestos de azufre del gas 80 reformado después de retirar el gas 80 reformado de la segunda salida del reactor 130. Esto proporciona la ventaja de evitar el equipo requerido para la eliminación de azufre.

Con referencia a la FIGURA 1, un aparato para realizar el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor comprende el prerreformador 120 y los intercambiadores de calor 15 y 25 para formar el reformado 40. El aparato también comprende un reformador 100 que tiene una sección 53 de combustión que incluye quemadores 55 para introducir la mezcla 51 de gas oxidante y combustible 52 en la sección 53 de combustión. El reformador 100 comprende la pluralidad de tubos 65 del reformador que contienen el catalizador 67 de reformado, cada uno de la pluralidad de tubos 65 del reformador que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida.

El aparato también comprende el reactor 130 que tiene la primera entrada en comunicación de flujo de fluido aguas abajo con el prerreformador 120 a través del intercambiador 25 de calor para recibir el reformado 40 del prerreformador 120. El reactor 130 contiene catalizador 45 de reformado. La primera salida del reactor 130 está en comunicación de flujo de fluido aguas arriba con los extremos de entrada de la pluralidad de tubos 65 del reformador. La segunda entrada del reactor 130 está en comunicación de flujo de fluido aguas abajo con los extremos de salida de la pluralidad de tubos 65 del reformador para recibir el gas 70 reformado de la pluralidad de tubos 65 del reformador. El reactor 130 tiene una segunda salida para extraer el gas 80 reformado a la segunda temperatura de salida. El reactor 130 tiene el área superficial de transferencia de calor para intercambiar calor indirectamente entre el reformado y el gas reformado donde el área superficial de transferencia de calor es efectiva para disminuir la temperatura del gas reformado desde la segunda temperatura de entrada en el intervalo de 800° C a 975° C a la segunda temperatura de salida que oscila entre 675° C y 925° C o entre 700° C y 850° C y para mantener la primera temperatura de salida del reformado entre 575° C y 725° C cuando se introduce el reformado en la primera entrada del reactor 130 a la primera temperatura de entrada en el intervalo de 550° C a 725° C o en el intervalo de 600° C a 700° C.

Como se muestra en la FIGURA 1, el gas 80 reformado se puede procesar opcionalmente para recuperar calor y/o proporcionar un producto 172 de hidrógeno purificado. El gas 80 reformado se puede pasar a la caldera 140 para generar vapor mediante transferencia indirecta de calor. El gas 80 reformado enfriado se puede pasar al reactor 150 de desplazamiento de agua-gas para convertir CO en CO<sub>2</sub> con la producción concurrente de más hidrógeno. Se pueden usar uno o más reactores de desplazamiento. Los reactores de desplazamiento son bien conocidos. El desplazamiento puede ser a temperatura alta, temperatura media o desplazamiento a baja temperatura. El gas 80 reformado puede enfriarse adicionalmente en el intercambiador 160 de calor antes de pasar al adsorbedor 170 de oscilación de presión. El gas 80 reformado se separa en un adsorbedor 170 de oscilación de presión para producir la corriente 172 de producto hidrogenado y la corriente 174 de subproducto. La corriente 174 de subproducto puede ser utilizado como combustible 52 en el reformador 100.

La configuración del procesamiento aguas abajo depende del producto producido, por ejemplo, hidrógeno o gas de síntesis. Los detalles del procesamiento aguas abajo también dependen de las preferencias del productor.

#### EJEMPLOS

Se simularon varios ejemplos usando el software de simulación de procesos comerciales, Aspen Plus®.

En cada uno de los ejemplos, el gas natural se usa para alimentar al prerreformador y como combustible suplementario para la combustión en el reformador. El combustible suplementario para la combustión en el reformador a veces se denomina "combustible de compensación". La mayoría del combustible para combustión en el reformador es un gas subproducto 174, 374 del adsorbedor 170 de oscilación de presión. Se usa la misma composición de gas natural en cada uno de los ejemplos.

Los resultados incluyen la relación de vapor usado para reformación, S, con respecto al vapor total producido en el proceso, S/S<sub>T</sub>, y la energía específica neta normalizada y la energía específica bruta normalizada. El vapor total producido, S<sub>T</sub>, es el vapor total producido que tiene una presión superior a 2 MPa. El vapor de baja calidad con una presión inferior a 2 MPa no está incluido en S<sub>T</sub>. Cualquier exceso de vapor producido sobre la cantidad utilizada para la reformado puede exportarse a otro proceso y se denomina "vapor de exportación".

La eficacia global del proceso puede evaluarse con base en la energía específica bruta y/o la energía específica neta. En términos generales, la energía específica bruta es la energía requerida para producir una cantidad de hidrógeno y la energía específica neta es la energía requerida para hacer que una cantidad de hidrógeno tome crédito por el vapor producido como energía. Las definiciones se proporcionan a continuación.

La energía específica bruta, GSE, es la suma del valor de calentamiento superior (J/Nm<sup>3</sup>) del combustible suplementario, HHV<sub>combustible</sub>, introducido en la sección de combustión multiplicado por el caudal de flujo del combustible (Nm<sup>3</sup>/h), F<sub>combustible</sub> y el mayor valor de calentamiento (J/Nm<sup>3</sup>) de la materia prima del reformador, HHV<sub>alimentación</sub>, introducido en el reformador multiplicado por el caudal de flujo de la materia prima del reformador (Nm<sup>3</sup>/h), F<sub>alimentación</sub>, la suma dividida por la velocidad de producción de hidrógeno (Nm<sup>3</sup>/h), HPR, expresada en las unidades J/Nm<sup>3</sup>; matemáticamente

$$GSE = \frac{HHV_{\text{combustible}} * F_{\text{combustible}} + HHV_{\text{alimentación}} * F_{\text{alimentación}}}{HPR}.$$

La energía específica neta, NSE, es el valor de calentamiento más alto (J/Nm<sup>3</sup>) del combustible suplementario, HHV<sub>combustible</sub>, introducido en la sección de combustión multiplicado por el caudal de flujo del combustible (Nm<sup>3</sup>/h), F<sub>combustible</sub>, más el valor de calentamiento más alto (J/Nm<sup>3</sup>) de la materia prima del reformador, HHV<sub>alimentación</sub>, introducido en el reformador multiplicado por el caudal de flujo de la materia prima del reformador (Nm<sup>3</sup>/h), F<sub>alimentación</sub>, menos el diferencia de entalpía entre el vapor de exportación y el agua a 25° C, ΔH, en J/kg multiplicado por el flujo máscio del vapor de exportación, F<sub>vapor</sub>, en kg/h, todo dividido por la velocidad de producción de hidrógeno (Nm<sup>3</sup>/h), HPR, expresado en las unidades J/Nm<sup>3</sup>; matemáticamente

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

La energía específica bruta es siempre mayor o igual que la energía neta específica ya que no se otorga crédito para el vapor de exportación. Las energías específicas bruta y neta son iguales cuando no se exporta vapor.

Todos los resultados de energía específicos en la Tabla 1 están normalizados con respecto a la energía específica neta del Ejemplo 1, la energía específica neta del Ejemplo 1 dando un valor base de 100.

#### Ejemplo 1 - Ejemplo comparativo

La FIGURA 2 ilustra un diagrama de flujo de proceso 2 para una configuración de la técnica anterior.

El gas 10 de alimentación prerreformador que consiste en vapor y gas natural con una relación molar de vapor a carbono de 2,5 se calienta en el intercambiador 15 de calor y el gas 20 de alimentación del prerreformador calentado se hace reaccionar en el prerreformador 120 sobre el catalizador de prerreformado 25. El reformado 30 es retirado del prerreformador 120 y calentado en el intercambiador 25 de calor para formar un reformado calentado que se pasa a la pluralidad de tubos 65 del reformador como gas 260 de alimentación del reformador. El gas 260 de alimentación del reformador reacciona sobre catalizador 67 de reformado y se retira de la pluralidad de tubos 65 del reformador como gas 270 reformado. El gas 270 reformado se pasa a la caldera 140 para generar vapor refrigerando así el gas 270 reformado. El gas 270 reformado enfriado se pasa al reactor 150 de desplazamiento para convertir CO en CO<sub>2</sub> y formar H<sub>2</sub> adicional en el gas reformado. El gas reformado desplazado se pasa al enfriador 160 de aire para condensar el agua y preparar el adsorbedor 170 de oscilación de presión de gas reformado. El gas reformado se separa en un adsorbedor 170 de oscilación de presión para formar producto 372 de hidrógeno y subproducto 374 adsorbedor de presión oscilante.

El combustible 252 y el aire 251 se introducen en el reformador 100 mediante los quemadores 55 y se queman para proporcionar calor a la reacción de reformado en la pluralidad de tubos 65 del reformador. El combustible 252 comprende subproducto 374 adsorbedor de presión oscilante y combustible suplementario. El combustible suplementario es gas natural. El aire se precalienta mediante intercambio de calor con los gases del producto de combustión en una sola etapa en la sección 158 de convección del reformador 100. El gas 10 de alimentación del

5 prerreformador se calienta por intercambio de calor indirecto con los gases 256 del producto de combustión en el intercambiador 15 de calor. El reformado 30 se calienta mediante intercambio de calor indirecto con los gases 254 del producto de combustión en el intercambiador 25 de calor. Después de que los gases del producto de combustión hayan calentado el gas 10 de alimentación del prerreformador, el reformado 30 y el aire 251 de combustión, los gases del producto de combustión pasan a la caldera 180 para generar vapor.

10 El proceso de acuerdo con el ejemplo 1 se optimiza para proporcionar la energía específica neta más baja, NSE, tomando el crédito para exportar vapor, maximizando la producción de vapor a través de la recuperación de calor del gas reformado en la caldera 140 así como de los gases del producto de combustión en la caldera 180. El óptimo se obtiene a una temperatura de precalentamiento del aire de combustión proporcionada por un precalentamiento de aire en una sola etapa. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

15 La relación de vapor utilizada para reformar con el vapor total producido en el proceso, S/S<sub>T</sub>, es 0,45. Significa que el proceso produce más de 2 veces la cantidad necesaria en el proceso de reformado.

15 La corriente 260 de proceso que entra en los tubos 65 del reformador que contienen catalizador tendrá una relación  

$$R = \frac{Y_{CH_4}}{(Y_{H_2} + 0.5 * Y_{CO_2})},$$
  
20 de fracción molar, R, en la que  $Y_{CH_4}$  es la fracción molar de metano en la corriente de proceso,  $Y_{H_2}$  es la fracción molar de hidrógeno en la corriente de proceso, y  $Y_{CO_2}$  es la fracción molar de dióxido de carbono en la corriente de proceso. Los inventores han encontrado que la relación de fracción molar de la corriente introducida en los tubos que contienen catalizador en un reformador cocido proporciona una indicación de la tendencia para la formación de carbono en el catalizador de reformado en los tubos que contienen catalizador.

25 Los valores más bajos de la relación de fracción molar, R, corresponden a una menor propensión a la formación de carbono en el catalizador en los tubos del reformador.

25 El ejemplo 1 tiene una proporción de fracción molar, R = 2,86.

30 El proceso de acuerdo con el ejemplo 1 está normalizado para tener un NSE de 100. El GSE para el ejemplo 1 es 119.

#### 30 Ejemplo 2 - Ejemplo comparativo con exportación reducida de vapor

35 El diagrama de flujo del proceso en la FIGURA 2 también se aplica para el Ejemplo 2. La cantidad de vapor formado disminuye al aumentar la temperatura de precalentamiento del aire. La temperatura de precalentamiento del aire aumenta al precalentar el aire en dos etapas. El ejemplo 1 tiene una única etapa de precalentamiento de aire, mientras que el ejemplo 2 tiene dos etapas de precalentamiento de aire. De lo contrario, el ejemplo 2 es el mismo que el ejemplo 1. El proceso se optimizó para una temperatura de precalentamiento de aire proporcionada por el precalentamiento de aire de dos etapas para lograr la energía específica neta más baja manteniendo la relación de fracción molar, R, igual que en el ejemplo 1.

40 La relación molar de vapor a carbono, S/C, para el ejemplo 2 era esencialmente la misma que para el ejemplo 1.

45 La cantidad de vapor en exceso producido en el ejemplo 2 fue significativamente menor que en el ejemplo 1, como se demuestra por la relación de vapor utilizado para el reformado con el vapor total producido en el proceso, S/S<sub>T</sub>. S/S<sub>T</sub> para el ejemplo 2 es 0,64 comparado con 0,45 para ejemplo 1.

50 Mientras que la energía específica neta se incrementa de 100 por ejemplo 1 a 101,3 para el ejemplo 2, la energía específica bruta se reduce de 118,9 por ejemplo 1 a 110,2 para el ejemplo 2, mostrando que el proceso de la técnica anterior puede modificarse para reducir el impacto del vapor de exportación innecesario o menos apreciado al aumentar la temperatura de precalentamiento del aire.

#### 50 Ejemplo 3: reformador de intercambio de calor de gas y exportación reducida de vapor

55 La FIGURA 1 ilustra un diagrama de flujo de proceso 1 para el ejemplo 3. Como en el ejemplo 2, el ejemplo 3 también usa dos etapas de precalentamiento de aire.

60 El ejemplo 3 incluye el reformador 130 de intercambio de calor de gas y el proceso se optimizó para proporcionar la energía neta específica más baja, NSE, para una temperatura de entrada de gas del reformado especificada de 649° C y una temperatura de salida de gas del reformado especificada de 788° C mientras se mantiene la relación de fracción molar, R, menor que en los ejemplos 1 y 2. La relación de fracción molar, R, por ejemplo 3 no se mantuvo en el mismo valor que para los ejemplos 1 y 2 porque el valor de combustible suplementario va hasta cero en la optimización, que es una situación que los expertos en la técnica saben evitar. La relación de fracción molar, R, se ve afectada por la relación molar de vapor a carbono, que puede reducirse a 2,3, mientras que proporciona una

relación de fracción molar, R, de aproximadamente 1,12. Las temperaturas dentro y fuera del reformador 130 de intercambio de calor de gas están limitadas de acuerdo con la invención reivindicada.

- 5 El gas 10 de alimentación del prerreformador que consiste en vapor y metano con una relación molar de vapor a carbono de 2,3 se calienta en el intercambiador 15 de calor y el gas 20 de alimentación del prerreformador calentado se hace reaccionar en el prerreformador 120 sobre el catalizador 25 del prerreformador. Para este ejemplo, el prerreformador 120 es adiabático. El uso del prerreformador 120 y el reactor 130 de acuerdo con el presente procedimiento permite el uso de una relación molar de vapor a carbono inferior sin riesgo aumentado de formación de carbono como se exemplifica por una relación de fracción molar inferior, R, en comparación con los ejemplos 1 y 10. El reformado 30 se retira del prerreformador 120 y se calienta en el intercambiador 25 de calor por intercambio de calor indirecto con los gases 54 del producto de combustión en la sección 57 de convección del reformador 100 para formar un reformado 40 calentado.
- 15 El reformado 40 calentado se pasa al reactor 130 y se hace reaccionar en el reactor 130 sobre el catalizador 45 reformador para formar hidrógeno adicional en el reformado 50. El reformado 50 se pasa a la pluralidad de tubos 65 del reformador como gas 60 de alimentación del reformador. El gas 60 de alimentación del reformador se hace reaccionar sobre catalizador 67 de reformado y se retira de la pluralidad de tubos 65 del reformador como gas 70 reformado. El gas 70 reformado se pasa al reactor 130 para proporcionar calor para la reacción del reformado 40 y se retira del reactor 130 como gas 80 reformado. El calor se transfiere del gas 70 reformado al reformado 40 por transferencia de calor indirecta en el reactor 130. El reformado 40 y el gas 70 reformado se pasan al mismo tiempo al reactor 130. El gas 80 reformado se pasa a la caldera 140 para generar vapor refrigerando así el gas 80 reformado. El gas 80 reformado enfriado se pasa al reactor 150 de desplazamiento para convertir CO en CO<sub>2</sub> y formar H<sub>2</sub> adicional en el gas reformado. El gas reformado desplazado se pasa al enfriador 160 de aire para condensar el agua y preparar el adsorbedor 170 de oscilación de presión de gas reformado. El gas reformado se separa en un adsorbedor 170 de oscilación de presión para formar producto 172 de hidrógeno y subproducto 174 del adsorbedor de oscilación de presión.
- 20 El combustible 52 y el aire 51 se introducen en el reformador 100 mediante quemadores 55 y combusted para proporcionar calor para la reacción de reformado en la pluralidad de tubos 65 del reformador. El aire se precalienta mediante intercambio de calor con los gases del producto de combustión en la sección 57 de convección del reformador 100. El gas 10 de alimentación prerreformador se calienta por intercambio de calor indirecto con los gases 56 del producto de combustión en el intercambiador 15 de calor. El reformado 30 se calienta por intercambio de calor indirecto con los gases 54 del producto de combustión en el intercambiador 25 de calor. Despues de que los gases del producto de combustión han calentado el gas 10 de alimentación del prerreformador, el reformado 30 y aire 51 de combustión, se pasan los gases del producto de combustión a la caldera 180 para generar vapor.
- 25 El proceso de acuerdo con el ejemplo 3 proporciona una temperatura de precalentamiento de aire más alta que el ejemplo 1 para reducir la cantidad de vapor de exportación. La temperatura de precalentamiento del aire para el ejemplo 3 es menor que para el ejemplo 2, pero todavía se produce menos vapor de exportación en el ejemplo 3 en comparación con el ejemplo 2. El vapor se produce mediante recuperación de calor del gas reformado en la caldera 140 así como de los gases del producto de combustión en la caldera 180. Los resultados del modelo se resumen en la Tabla 1.
- 30 El proceso de acuerdo con el ejemplo 3 proporciona una temperatura de precalentamiento de aire más alta que el ejemplo 1 para reducir la cantidad de vapor de exportación. La temperatura de precalentamiento del aire para el ejemplo 3 es menor que para el ejemplo 2, pero todavía se produce menos vapor de exportación en el ejemplo 3 en comparación con el ejemplo 2. El vapor se produce mediante recuperación de calor del gas reformado en la caldera 140 así como de los gases del producto de combustión en la caldera 180. Los resultados del modelo se resumen en la Tabla 1.
- 35 El proceso de acuerdo con el ejemplo 3 proporciona una temperatura de precalentamiento de aire más alta que el ejemplo 1 para reducir la cantidad de vapor de exportación. La temperatura de precalentamiento del aire para el ejemplo 3 es menor que para el ejemplo 2, pero todavía se produce menos vapor de exportación en el ejemplo 3 en comparación con el ejemplo 2. El vapor se produce mediante recuperación de calor del gas reformado en la caldera 140 así como de los gases del producto de combustión en la caldera 180. Los resultados del modelo se resumen en la Tabla 1.
- 40 El proceso de acuerdo con el ejemplo 3 proporciona una temperatura de precalentamiento de aire más alta que el ejemplo 1 para reducir la cantidad de vapor de exportación. La temperatura de precalentamiento del aire para el ejemplo 3 es menor que para el ejemplo 2, pero todavía se produce menos vapor de exportación en el ejemplo 3 en comparación con el ejemplo 2. El vapor se produce mediante recuperación de calor del gas reformado en la caldera 140 así como de los gases del producto de combustión en la caldera 180. Los resultados del modelo se resumen en la Tabla 1.
- 45 El proceso de acuerdo con el ejemplo 3 proporciona una temperatura de precalentamiento de aire más alta que el ejemplo 1 para reducir la cantidad de vapor de exportación. La temperatura de precalentamiento del aire para el ejemplo 3 es menor que para el ejemplo 2, pero todavía se produce menos vapor de exportación en el ejemplo 3 en comparación con el ejemplo 2. El vapor se produce mediante recuperación de calor del gas reformado en la caldera 140 así como de los gases del producto de combustión en la caldera 180. Los resultados del modelo se resumen en la Tabla 1.
- 50 Sin embargo, la energía específica neta para el ejemplo 3 es menor que la energía específica neta para los ejemplos 1 y 2. Además, la energía específica bruta para el ejemplo 3 es menor que la energía específica bruta para cualquiera de los ejemplos 1 y 2. El ejemplo 3 ilustra cómo el uso del reformador calentado por gas, reactor 130, mejora la eficiencia del proceso, especialmente cuando la demanda de vapor de exportación es baja.
- 55 Como se indicó anteriormente, las temperaturas dentro y fuera del reformador calentado por gas, reactor 130, se limitaron a los intervalos reivindicados en el ejemplo 3 y se resumen en la Tabla 2. La temperatura de la corriente 40 se designa T40, la temperatura de la corriente 50 se designado T50, etc.
- Ejemplo 4: reformador de intercambio de calor de gas y exportación reducida de vapor
- 60 La FIGURA 1 ilustra un diagrama de flujo de proceso 1 para el ejemplo 4. El ejemplo 4 también incluye dos etapas de precalentamiento de aire.
- 65 El ejemplo 4 es similar al ejemplo 3, excepto que las temperaturas dentro y fuera del reformador calentado por gas, reactor 130, estaban fuera de los intervalos reivindicados. El proceso se optimizó para proporcionar la energía neta específica más baja, NSE, para una temperatura de entrada de reformado especificada de 538° C y una temperatura de salida de gas reformada especificada de 593° C mientras se mantiene la relación de fracción molar, R, menor que

en los ejemplos 1 y 2. Comparado con el ejemplo 3, el proceso del ejemplo 4 aumenta el rendimiento térmico del reformador calentado por gas, reactor 130. La temperatura de entrada del reformado especificada y la temperatura de salida del gas reformado especificada se seleccionan fuera del intervalo reivindicado. La relación de fracción molar, R, por ejemplo 4 no se mantuvo en el mismo valor que para los ejemplos 1 y 2 porque el valor de combustible suplementario va hasta cero en la optimización, que es una situación que los expertos en la técnica saben evitar. La relación de fracción molar, R, se ve afectada por la relación molar de vapor a carbono, que puede reducirse a 2,3, mientras proporciona una relación de fracción molar, R, de aproximadamente 0,85. Las temperaturas dentro y fuera del reformador 130 de intercambio de calor de gas no estaban limitadas de acuerdo con la invención reivindicada y están fuera del intervalo requerido por el proceso reivindicado.

El proceso de acuerdo con el ejemplo 4 proporciona una temperatura de precalentamiento de aire más alta que el ejemplo 1 para reducir la cantidad de vapor de exportación. La temperatura de precalentamiento del aire para el ejemplo 4 es menor que para el ejemplo 2 y menor que el ejemplo 3, pero todavía se produce menos vapor de exportación en el ejemplo 4 en comparación con el ejemplo 2 o 3. El vapor se produce mediante recuperación de calor del gas reformado en la caldera 140 así como de los gases del producto de combustión en la caldera 180. Los resultados del modelo se resumen en la Tabla 1.

La cantidad de vapor en exceso producido en el ejemplo 4 es significativamente menor que en el ejemplo 1, como lo demuestra la relación de vapor utilizado para reformar al vapor total producido en el proceso, S/S<sub>T</sub>. S/S<sub>T</sub> para el ejemplo 4 es 0,68 comparado con 0,45 para el ejemplo 1.

Como se indicó anteriormente, las temperaturas dentro y fuera del reformador calentado por gas, reactor 130, no se limitaron en el ejemplo 4 y se resumen en la Tabla 2. La temperatura de la corriente 40 se designa T40, la temperatura de la corriente 50 se designa T50, etc.

La energía específica neta para el ejemplo 4 es menor que la energía específica neta para cualquiera de los ejemplos 1, 2 y 3. Además, la energía específica bruta para el ejemplo 4 es menor que la energía específica bruta para cualquiera de los ejemplos 1, 2 y 3. El ejemplo 4 ilustra cómo el uso del reformador calentado por gas, reactor 130, mejora la eficiencia del proceso, especialmente cuando no se necesita vapor de exportación.

Aunque la eficacia del ejemplo 4 es mejor que la eficacia calculada para el ejemplo 3, los inventores han descubierto que tal operación puede conducir a un mayor riesgo de polvo metálico en el reactor 130. El funcionamiento del proceso de acuerdo con el ejemplo 3 proporciona por lo tanto suficiente mejora de la eficiencia manteniendo la confiabilidad del equipo.

Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a realizaciones o ejemplos específicos, no está limitada a ella, sino que puede cambiarse o modificarse en cualquiera de varias formas diferentes sin apartarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
S/C	2,5	2,5	2,3	2,3
S/S <sub>T</sub>	0,45	0,64	0,65	0,68
R	2,86	2,86	1,12	0,85
Energía específica neta	100	101,3	99,3	99,2
Energía específica bruta	118,9	110,2	107,6	106,3
Temperatura de precalentamiento de aire (° C)	267	532	448	392

Tabla 2

	Ejemplo 3	Ejemplo 4
T40 (° C)	649	538
T50 (° C)	615	654
T70 (° C)	867	867
T80 (° C)	788	593

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso de reformado de hidrocarburos con vapor que comprende:

- 5       (a) introducir un reformado en una primera entrada de un reactor, contenido el reactor un catalizador de reformado, teniendo el reformado una primera temperatura de entrada en el intervalo de 550° C a 725° C, haciendo reaccionar el reformado en presencia del catalizador de reformación bajo condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno adicional en el reformado, y retirar el reformado con hidrógeno adicional desde una primera salida del reactor a una primera temperatura de salida en el intervalo de 575° C a 725° C;
- 10      (b) introducir un gas reformado en una segunda entrada del reactor a una segunda temperatura de entrada en el intervalo de 800° C a 975° C, pasando el gas reformado en paralelo al reformado en el reactor, transfiriendo calor desde el gas reformado a el reformado en el reactor, y retirando el gas reformado de una segunda salida del reactor a una segunda temperatura de salida en el intervalo de 675° C a 925° C;
- 15      (c) introducir un gas de alimentación del reformador que comprende al menos una porción del reformado de la primera salida del reactor en una pluralidad de tubos del reformador de un reformador, la pluralidad de tubos del reformador que contienen un segundo catalizador de reformado, haciendo reaccionar el gas de alimentación del reformador que comprende al menos una porción del reformado en presencia del segundo catalizador de reformado en condiciones de reacción suficientes para formar el gas reformado que contiene hidrógeno, y retirar el gas reformado de la pluralidad de tubos del reformador; y
- 20      (d) introducir una mezcla de gas oxidante que contiene oxígeno y un combustible en una sección de combustión de dicho reformador, quemar el combustible y el oxígeno para formar gases de productos de combustión y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar el reformado en la pluralidad de tubos del reformador, y retirar los gases del producto de combustión de la sección de combustión,

25     en el que el reactor está provisto de un área superficial de transferencia de calor, el área superficial de transferencia de calor para intercambiar calor indirectamente entre el reformado y el gas reformado durante la reacción del reformado en el reactor en el que el área de la superficie de transferencia calor es efectiva para disminuir la temperatura del gas reformado desde la segunda temperatura de entrada en el intervalo de 800° C a 975° C a la segunda temperatura de salida en el intervalo de 675° C a 925° C y mantener la primera temperatura de salida del reformado entre 575° C y 725° C; y  
 en el que no se remueven compuestos de azufre del gas reformado después de retirar el gas reformado de la segunda salida del reactor.

35     2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la primera temperatura de entrada varía de 600° C a 700° C y la segunda temperatura de salida varía de 700° C a 850° C.

3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que las condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno adicional en el reformado incluyen una temperatura en el intervalo de 575° C a 725° C y una presión en el intervalo de 500 kPa a 5.000 kPa, y en el que las condiciones de reacción son suficientes para formar el gas reformado, incluye una temperatura que oscila entre 650° C y 1.000° C y una presión que oscila entre 500 kPa y 5.000 kPa.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el reformado tiene menos de 0,005 % en moles de hidrocarburos C2 o superiores.

45     5. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en el que el gas de alimentación del reformador comprende del 90 al 100% con base en una relación de flujo molar del reformado de la primera salida del reactor.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el gas de alimentación del reformador comprende todo el reformado de la primera salida del reactor.

50     7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos el 90% con base en la relación de flujo molar del gas de alimentación del reformador se reforma desde la primera salida del reactor.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el gas de alimentación del reformador consiste en todo el reformado de la primera salida del reactor.

55     9. El proceso de cualquier reivindicación precedente que además comprende:

60       calentar un gas de alimentación que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos C1 a C6 por intercambio de calor indirecto con los gases del producto de combustión;  
 65       pasar al menos una porción del gas de alimentación calentado sobre un tercer catalizador de reformado, y hacer reaccionar al menos una porción del gas de alimentación calentado en presencia del tercer catalizador de reformado en condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar al menos una porción del gas de alimentación calentado formando por lo tanto un primer reformado; y

calentar al menos una porción del primer reformado por intercambio de calor indirecto con los gases del producto de combustión formando así el reformado introducido en la primera entrada del reactor.

- 5        10. El proceso de la reivindicación 9 en el que las condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar al menos una porción del gas de alimentación calentado incluyen una temperatura en el intervalo de 450° C a 600° C y una presión que oscila entre 500 kPa y 5.000 kPa.
- 10      11. El proceso de la reivindicación 9 ó 10 en el que las condiciones de reacción para formar el primer reformado son sustancialmente adiabáticas.
- 10      12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la relación molar de vapor a carbono del gas de alimentación está entre 1,8 y 2,8.
- 15      13. Un aparato para realizar el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de la reivindicación 1, comprendiendo el aparato:
- 20              un prerreformador y un intercambiador de calor para formar el reformado;
- 20              un reformador que tiene la sección de combustión incluyendo quemadores para introducir la mezcla de gas oxidante y el combustible en la sección de combustión del reformador, comprendiendo el reformador la pluralidad de tubos del reformador que contienen el segundo catalizador de reformado, teniendo cada uno de la pluralidad de tubos del reformador un extremo de entrada y un extremo de salida; y
- 25              un reactor que tiene la primera entrada en comunicación de flujo de fluido aguas abajo con el prerreformador para recibir el reformado del prerreformador, contenido el reactor el catalizador del reformado, teniendo el reactor la primera salida en comunicación de flujo de fluido aguas arriba con los extremos de entrada de la pluralidad de tubos del reformador, teniendo el reactor la segunda entrada en comunicación de flujo de fluido aguas abajo con los extremos de salida de la pluralidad de tubos del reformador para recibir el gas reformado de la pluralidad de tubos del reformador, teniendo el reactor la segunda salida para extraer el gas reformado a la segunda temperatura de salida y teniendo el reactor el área superficial de transferencia de calor para intercambiar calor indirectamente entre el reformado y el gas reformado haciendo pasar el reformado en paralelo al gas reformado, en el que el área superficial de transferencia de calor es efectiva para disminuir la temperatura del gas reformado de la segunda temperatura de entrada en el intervalo de 800° C a 975° C a la segunda temperatura de salida en el intervalo de 675° C y 925° C y mantener la primera temperatura de salida del reformado entre 575° C y 725° C cuando el reformado se introduce en la primera entrada del reactor a la primera temperatura de entrada en el intervalo de 550° C a 725° C.
- 35      14. El aparato de la reivindicación 13 en el que el área superficial de transferencia de calor es efectiva para disminuir la temperatura del gas reformado desde la segunda temperatura de entrada en el intervalo de 800° C a 975° C a la segunda temperatura de salida en el intervalo de 700° C a 850° C y mantener la primera temperatura de salida del reformado entre 575° C y 725° C cuando el reformado se introduce en la primera entrada del reactor a la primera temperatura de entrada en el intervalo de 600° C a 700° C.
- 40

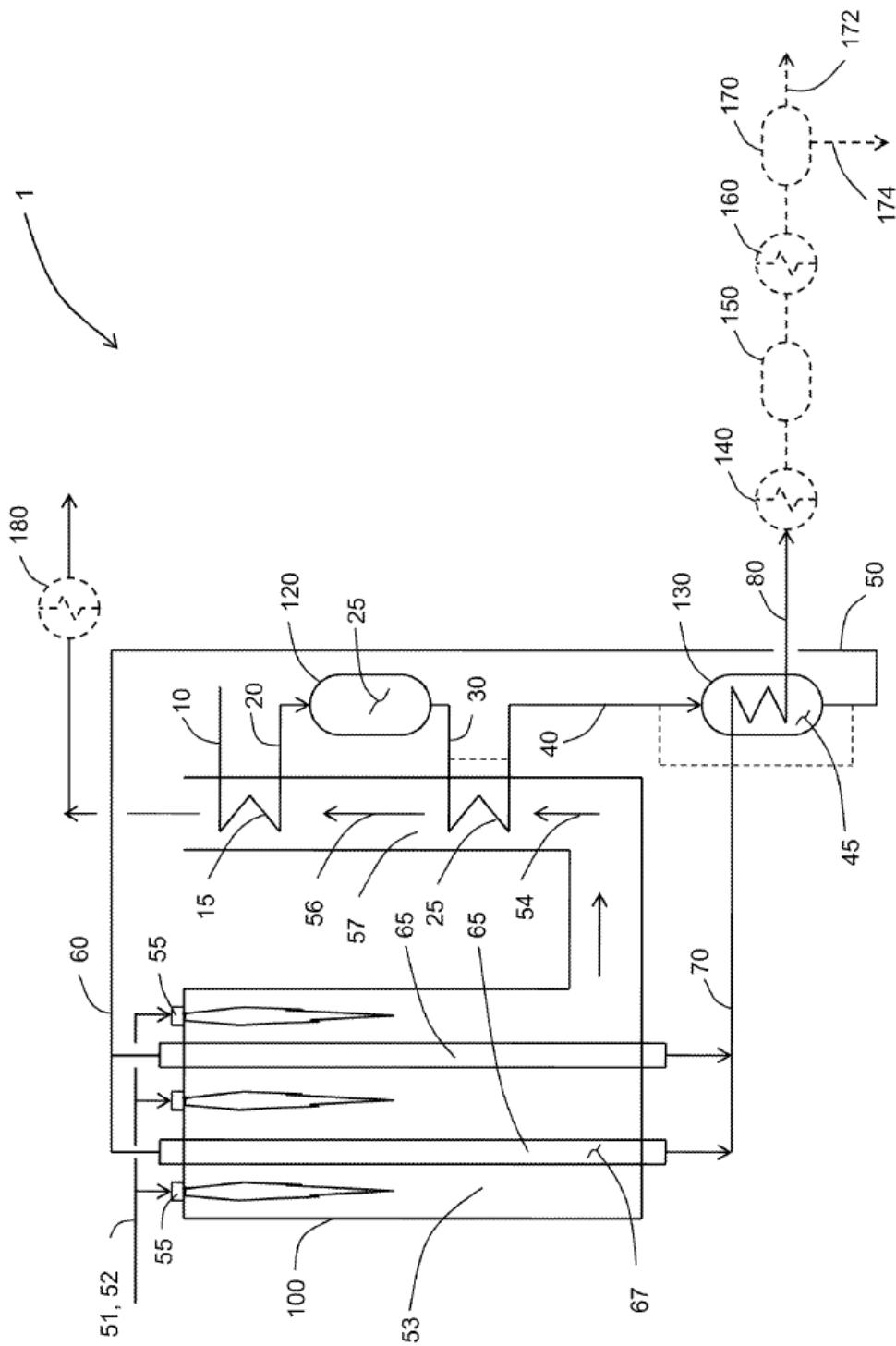


FIG. 1

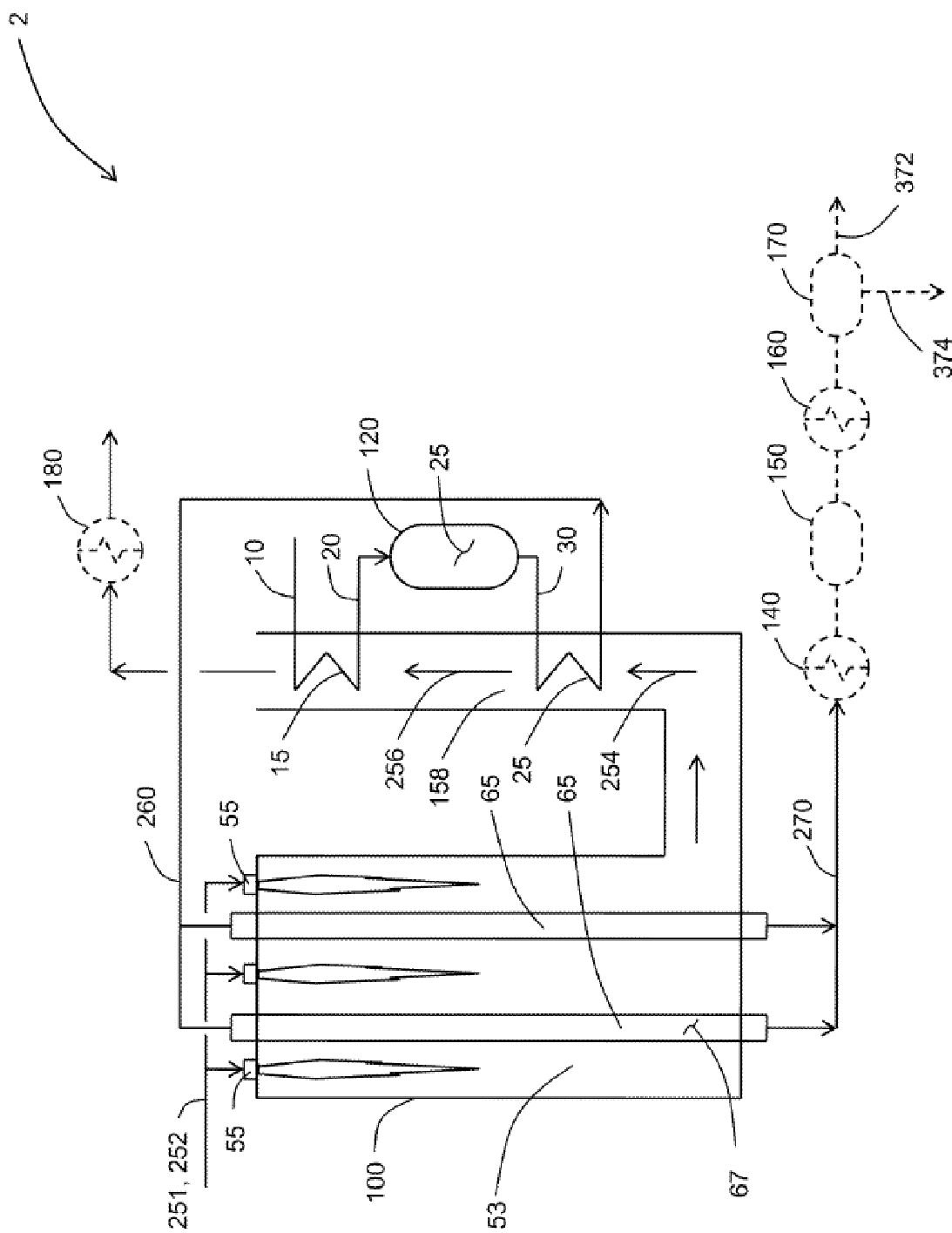


FIG. 2 (estado de la técnica)